

~~F 8483~~

OF 1877

~~F~~
~~8483~~

169

ANALELE UNIVERSITATII BUCURESTI

CHIMIE

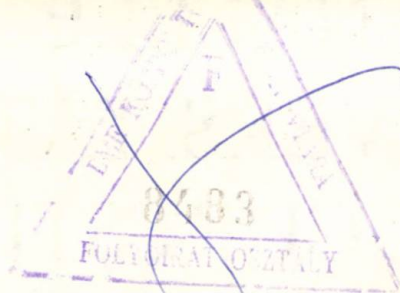
ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

1989

CHIMIE

ANUL XX — Nr. 1 — 1971

CHIMIE

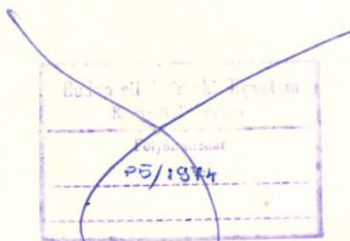


COMITETUL DE REDACȚIE

Redactor responsabil: Prof. dr. docent *Petre Spacu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România.

Membri: Acad. prof. *Ilie C. Murgulescu*; prof. dr. *Alexe Popescu*; prof. dr. docent *Ion V. Nicolescu*; prof. dr. docent *Grigore Popa*; prof. dr. docent *N. Bărbulescu*

Secretar: Prof. dr. docent *Constanța Gheorghiu*



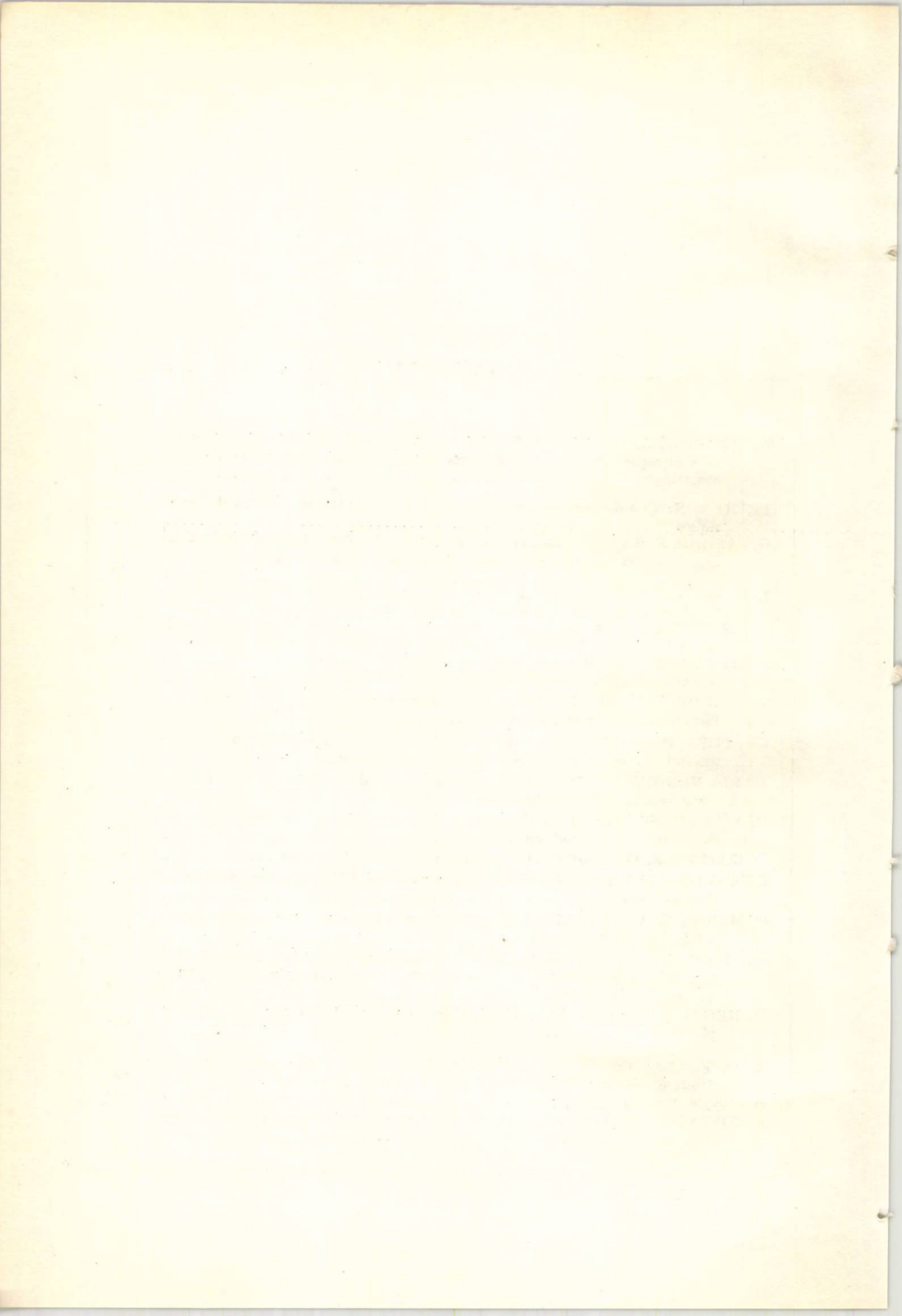
REDACȚIA
ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
Șoseaua Panduri nr. 90
Telefon 31.40.00/141

S U M A R

	Pag.
A. STRĂTULĂ-CIOBANU, A. NICOLAE și R. ELIESCU: Studiul conductibilității electrice a unor sisteme binare de tip acid alifatic — amină aromatică	9
PETRE ION: O demonstrație simplă a operatorului $\hat{M}^2$ în coordonate sferice.....	19
G. VASILIU și N. RĂȘANU: Chimia tioxantonei. Sinteza hidrazidei 2-carboxi-tioxanton-5,5-dioxidului și a unor derivați ai săi.....	23
I. V. NICOLESCU și I. SĂNDULESCU: Oxidehidrogenarea hidrocarburilor. Oxidehidrogenarea termică și catalitică a n — butanului	31
D. NEGOIU și ANGELA KRIZA: Compuși tetraclorurii de titan cu baze Schiff aromatice	39
MARTA STAN, FLORICA ZĂLARU și G. IONESCU: Contribuții la chimia complexilor de amoniu cuaternar VII	45
N. BĂRBULESCU și M. MORARU: Bicilo 3—4—tetaametil (3.3.1) — nonan...	61
GR. POPA, D. CRUCERU și C. GREFF: Studiul determinării amperometrice a Zr(IV) cu derivați azopirazolonici	65
MARIA NEGOIU și P. SPACU: Combinații complexe ale Hg(II) cu tritolilfosfina și oxidul tritolilfosfinei	71
D. FĂTU și E. SEGAL: Studiul cinetic al descompunerii hidrazinei pe filamente de wolfram	79
D. COSTACHE și GR. POPA: Metodă de determinare cinetică a cobaltului.....	83
CONSTANȚA GHEORGHIU și LUCIA ANTONESCU: Contribuții la chimia coordinativă a molibdenului. I. Săruri de biguanidoniu ale molibdaților și tiomolibdaților (VI)	89
O. MAIOR, N. ARSENEȘCU și A. IONESCU: Sinteze în clasa 4 — fenoxidifenil-tioeterului	97
GR. POPA, L. VLĂDESCU-DINOIU și V. CROITORU: Studiul spectrofotometric al sistemului UO_2^{+} — sarea de sodiu a acidului 1-fenol-4-sulfonic-azo-2-hidroxinaftil	109
D. NEGOIU și VASILICA MUREȘAN: Combinații complexe ale Hg(II) cu tioamide	121
A. O. FULEA: Calcularea corectă a funcției $[A_z(\rho)]^{1/2}$ în studiul conformațional al macromoleculelor.....	129
D. NEGOIU și N. MUREȘAN: Combinații complexe ale metalelor tranziționale cu ditiolii	133
D. COSTACHE: Studiul cinetic al reacțiilor catalitice apa oxigenată-cobalt-metil și fenil fluorona.....	143

SOMMAIRE

	Page
A. STRATULĂ-CIOBANU, A. NICOLAE, R. ELIESCU: L'étude de la conductivité électrique des systèmes binaires de type: acide aliphatique — amine aromatique	18
PETRE ION: Une démonstration simple du l'opérateur $\hat{M}^2$ en coordonnées sphériques	21
G. VASILIU, N. RĂŞANU: Tioxantonische Chemie. Die Vereinigung der hidrazidei 2-Carboxitioxantonnen — 5,5 der Dioxiden und einige ableitungen der dioxiden	30
I. V. NICOLESCU, I. SÂNDULESCU: Oxidehydrogenation of Hydrocarbons 1. Thermal and Catalytical Oxidehydrogenation of n-Butane	31
D. NEGOIU, ANGELA KRIZA: Compounds of the Titanium Tetrachloride with Aromatic Schiff Bases	39
MARTA STAN, FLORICA ZĂLARU, G. IONESCU: Contributions à la chemie des complexes d'ammonium quaternaire.....	60
N. BĂRBULESCU, M. MORARU: Untersuchungen in der 3-4-Tetramethylen-bicyclo (3.3.1) nonan-reihe	61
GR. POPA, D. CRUCERU, C. GRFF: Étude de la détermination ampérométrique du zirconium avec des derivates azopyrazoloniques.....	70
MARIA NEGOIU, P. SPACU: Coordination Compunds of Hg (II) with Tritolyphosphine and Tritolyphosphine Oxide	77
D. FĂTU, E. SEGAL: Étude cinetique de la decomposition de l'hydrazine sur des filaments de wolfram	79
D. COSTACHE, GR. POPA: Determination cinetique du cobalt.....	87
C-ŢA GHEORGHIU, L. ANTONESCU: Contribution of Molybdenum to Chemical Coordination	96
O. MAIOR, N. ARSENESECU, A. IONESCU: Synthèses dans la classe 4-pheno- xidifeniltioether	107
GR. POPA, L. VLĂDESCU—DINOIU, V. CROITORU: L'étude spectrophotomé- trique du système UO_2^{2+} — sel du sodium de l'acide 1-phenol-4-soulphoni- que-aso-2-hidroxinaphtil	119
D. NEGOIU, VASILICA MUREŞAN: Contributions à la chemie des thiocom- plexes	127
A. O. FULEA: The Correct Evaluation of $[A_2(\rho)]^{1/z}$ in the Conformational Study of Macromolecules	129
D. NEGOIU, N. MUREŞAN: Complexes des metaux de transition avec dithiols	141
D. COSTACHE: Étude cinétique des réactions catalitiques l'eau oxigenée-cobalt- fluorone	149



СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
А. СТРАТУЛЭ — ЧОБАНУ, А. НИКОЛАЕ, Р. ЕЛИЕСКУ: Изучение электрической проводимости некоторых бинарных систем типа алифатической кислоты — ароматической аминаы	18
ПЕТРЕ ИОН: Простое доказательство оператора $\hat{M}^2$ в сферических координатах	21
Г. ВАСИЛЮ, Н. РЭШАНУ: Химия тиоксантоны. Синтез гидразида 2-карбокси-тиоксантон 5,5 — диокси и некоторые своих продуктов	30
И. В. НИКОЛЕСКУ, И. СЭНДУЛЕСКУ: Окислительное дегидрирование углеводов. Термические и каталитические окислительное дегидрирования п-бутана	31
Д. НЕГОЮ, А. КРИЗА: Соединения тетрахлорид титана с арилами салицилового альдегида	39
М. СТАН, Ф. ЗЭЛАРУ, Г. ИОНЕСКУ: Вклад по химии солей куатернарного аммиака	59
Н. БЭРБУЛЕСКУ, М. МОРАРУ: Исследования в ряде 3,4-тетраметил бицикло (3.3.1) нонана	61
Г. ПОПА, Д. КРУЧЕРУ, К. ГРЕФФ: Изучение амперометрического определения Zr (IV) с азопиразолоновыми производными	70
М. НЕГОЮ, П. СПАКУ: Комплексные соединения Hg (II) с тритолилфосфином и с окиси тритолилфосфина	77
Ф. ФЭТУ, Е. СЕГАЛ: Кинетическое изучение разложения хидразина на вольфрамовых нитях	79
Д. КОСТАКЕ, Г. ПОПА: Кинетическое определение кобальта	87
К. ГЕОРГИЮ, Л. АНТОНЕСКУ: Вклад по координативной химии молибдена	95
О. МАЙОР, Н. АРСЕНЕСКУ, А. ИОНЕСКУ: Синтезы в классе 4 — фено-хидифенилтиозифра	107
Г. ПОПА, Л. ВЛЭДЕСКУ - ДИНОЮ, В. КРОИТОРУ: Спектрофотометрические изучение система UO_2^{2+} с натриевой соль 1-фенол- 4-сульфоник-азо-2-гидрокси нафтил кислоты	118
Д. НЕГОЮ, В. МУРЕШАН: Контрибуции по химии тиокомплексов	127
А. О. ФУЛЯ: Исчисление функции $[A_z(\rho)]^{1/2}$	129
Д. НЕГОЮ, Н. МУРЕШАН: Комплексные соединения переходных металлов с дитиолами Исчисление функции $A_z[(\rho)]^{1/2}$	141
Д. КОСТАКЕ: Кинетическое изучение каталитических реакций перекись водорода — кобальт — флуороны	149

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

18	А. СТРАТУП — ДОВАНУ, А. НИКОЛАЕ, Р. ЕМИНСКУ: Изучение спектров всех проводимости некоторых бинарных систем типа алмаз-алмаз кислоты — алмаз-алмаз
21	ПЕТРЕ НОН: Простое доказательство оператора $\hat{M}$ в сферических координатах
30	Г. ВАСИЛИУ, Н. РЭШАУ: Химия троксантов. Синтез тетрамера 2-карбон- тростантон 2,2 — двоякий и некоторые другие продукты
31	М. В. НИКОЛАЕ, Н. САНДУНЕСКУ: Окислительное дегидрирование углеводородов. Термические и каталитические окислительные реакции процесса н-бутана
36	Д. НЕТОЮ, А. КРИЗ: Соединения тетраэдра титана с ароматическими лигандами
39	М. СТАН, Ф. ЭЗАРУ, Г. НОНЕСКУ: Выход по химии солей каталитического катализа
61	Н. БЭРЭЛЕСКУ, М. МОРАРУ: Исследования в ряде 3,4-тетраметил- кислот (3,3,1) нонана
70	Г. ПОПА, Д. КРУЧЕРУ, К. ГРЕФ: Изучение электрохимического окисления Zr (IV) с использованием водных растворов
77	М. НЕТОЮ, П. СПАКУ: Колебательные спектры H ₂ (II) с тригональным и с осью тригональным
79	Ф. ФЭТУ, Е. СЕТАЛ: Кинетические измерения разложения нитрата на воде и фазовых нитрат
87	Д. КОСТАКЕ, Г. ПОПА: Кинетическое определение кобальта
95	К. ГЕОРГИУ, Д. АНТОНЕСКУ: Выход по координатам в химии молекул
107	О. МАЮР, Н. АРСЕНЕСКУ, А. НОНЕСКУ: Синтез в кислой среде хлоридов
118	Г. ПОПА, Д. ВЕДЕСКУ, Д. ДИНОЮ, В. КИРЯКУ: Исследование кинетики кислотной системы H ₂ O ₂ с натриевой солью 1-фенол-4-сульфоната
127	Д. НЕТОЮ, В. МУРШАН: Контроль по химии троксантов
139	А. О. ФУР: Перекисно-окислительная реакция
141	Д. НЕТОЮ, Н. МУРШАН: Кинетические исследования реакции окисления с участием перекиси водорода
149	Д. КОСТАКЕ: Кинетическое изучение каталитических реакций перекиси водо- рода — кобальт — фтористый

Determinările experimentale efectuate pentru o acizi amină cu acizii menționați la temperatură constantă (40° și 70°C) timp de 2, 3, 4, prin comparație cu conductibilitatea aminelor (fig. 1), ne conduc la următoarele constatări:

STUDIUL CONDUCTIBILITĂȚII ELECTRICE A UNOR SISTEME BINARE DE TIP ACID ALIFATIC — AMINĂ AROMATICĂ

A. STRĂTULĂ - CIOBANU, A. NICOLAE și R. ELIESCU

S-a studiat conductibilitatea electrică a sistemelor binare acid alifatic-amină aromatică pentru a elucida natura legăturii din combinațiile moleculare care se formează.

S-au folosit acizii formic, acetic, propionic și butiric și aminele aromatice, piridina, α , β și γ -picolina. În funcție de natura acidului și a aminei se formează combinații moleculare de tip bază protonată și de tip bază asociată.

Într-o serie de note anterioare (1, 2, 3) am arătat că între acizii alifatici (C_1 — C_4) și aminele aromatice (piridina, α , β și γ — picolină) se formează la amestecare complecși moleculari de tip bază protonată, bază asociată în funcție de natura acidului și aminei.

Formarea în sistemele binare lichide a complecșilor cu energie de legătură mare este însoțită în general de apariția unei conductibilități electrice ridicate (4—10); de aceea ne-am propus să luăm în studiu această proprietate caracteristică formării de combinații mai ales că studiile făcute asupra unor astfel de sisteme sînt limitate.

Astfel am studiat sistemele acid alifatic — amină aromatică în care acidul studiat a fost: formic, acetic, propionic și butiric, iar aminele, piridina și cele trei picoline.

Rezistența electrică a celor 16 sisteme binare s-a determinat cu ajutorul unei celule cu electrozi de platină. Măsurătorile s-au efectuat cu o punte R.F.T. iar ca instrument de nul s-a utilizat un oscilograf R.F.T. Curentul de alimentare a celulei a fost de 94 Vcc.

Constanta aparatului s-a determinat cu ajutorul unei soluții etalon de KCl. Conductibilitatea electrică s-a calculat din rezistivitate $\sigma = C/R$ unde, C = constanta aparatului.

Pentru fiecare sistem binar s-au făcut cîte 8 probe avînd raportul acid/amină în următoarele proporții descrescătoare de acid și respectiv crescătoare de amină: 9 : 1; 8 : 2; 7 : 3; 5 : 5; 4 : 6; 3 : 7; 2 : 8 și 1 : 9.

Determinările s-au făcut la temperaturi cuprinse între 20° și 80°C.

Interesant de remarcat este faptul că la amestecarea acizilor cu aminele se constată o ușoară încălzire ceea ce indică formarea de combinații.

Determinările experimentale efectuate pentru o aceeași amină cu acizii menționați la temperatură constantă (40° și 70°C) figurile 2, 3, 4, prin comparație cu conductibilitatea aminelor (fig. 1), ne conduc la următoarele constatări:

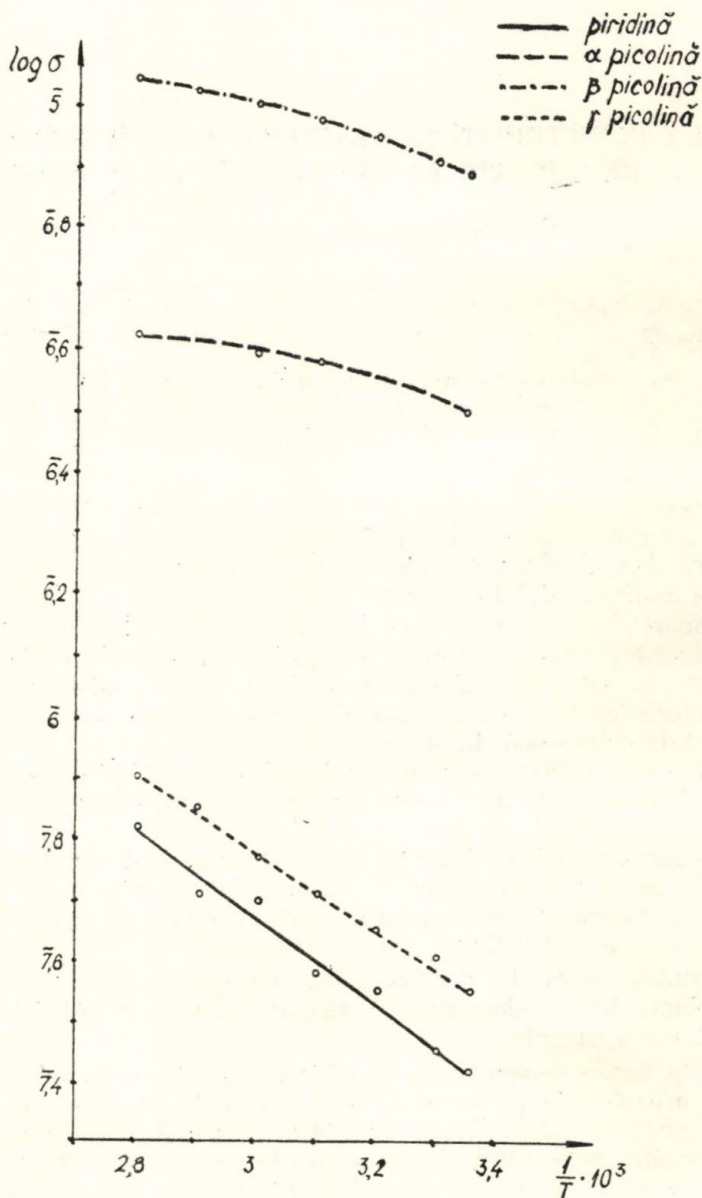


Fig. 1

— Conductibilitatea sistemelor este mare pentru acidul formic, valorile scăzând în ordinea $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$. Pentru toți acizii, valorile conductibilității prezintă maxime accentuate la concentrații mari de acid și anume între 70 și 80%.

— Prezența unor maxime la concentrații cuprinse între 70—80% acid pentru toate sistemele, pledează pentru formarea unor complecși de tip A_nB în care așa cum am mai precizat „n” este egal cu cel puțin 2.

Cele mai ridicate valori ale conductibilității le prezintă acidul formic (constanta de aciditate mare) maximele întinzându-se pe un domeniu larg de concentrații (fig. 3, 4) spre deosebire de acizii propionic și butiric, la care maximele sînt mai accentuate (domeniul mai îngust) și sînt deplasate spre concentrații mari de acid.

Deoarece constatarea este valabilă pentru toate aminele, înseamnă că, responsabil de această comportare este în special acidul.

Analizînd variația conductibilității celor 4 amine pentru același acid — figurile 5 și 6 — (am dat reprezentările pentru acidul formic și propionic) la 40° și 70°C se constată că cele mai mari valori ale conductibilității le prezintă γ — picolina urmînd apoi piridina, α și β — picolina.

Și în acest caz se constată deosebiri de comportare între cei doi acizi, valorile conductibilității fiind net deosebite; diferențele între amine sînt mai puțin evidente decît în cazul acizilor și sînt situate într-un domeniu mai restrîns.

Variația conductibilității amestecurilor în funcție de natura acidului confirmă datele noastre anterioare în legătură cu natura combinației care se formează și anume: pentru acizii tari ca, formic și acetic sînt favorizate combinațiile de tip bază protonată din cauza interacțiunii puternice acid bază care are loc, fapt care determină o creștere a conductibilității.

Pentru acizii propionic și butiric a căror constantă de disociere este mică sînt favorizate combinațiile de tip bază asociată, fapt care se manifestă printr-o valoare mică a conductibilității (fig. 2, 3, 4).

De asemenea menționăm că din studiul variației conductibilității în funcție de temperatură ($1/T \cdot 10^3$) figura 7, pentru sistemele cu piridină, α , β și γ — picolină cu acid acetic la raport amină—acid 5 : 5 se constată valori mari ale conductibilității la temperaturi mari și o scădere a acestora la temperaturi mai mici. De asemenea se constată o grupare — din punct de vedere a comportării — a aminelor pe care am precizat-o într-o lucrare anterioară (3) și anume: α și γ — picolina prezintă valori apropiate ale conductibilității, iar piridina și β — picolina, valori deosebite de primele.

În concluzie, sistemele binare amină aromatică — acid alifatic studiate, prezintă conductibilitate electrică cu maxime pronunțate în funcție de natura celor două componente și de concentrație. Maximele se întind pe un domeniu mai larg sau mai îngust și sînt situate în general în aceeași zonă de concentrații ca și ale contracției de volum (1, 2, 3), fapt, care evidențiază natura legăturii din combinațiile care se formează, cît și raportul dintre cele două componente.

Maximele de conductibilitate corespund ca și în cazul celorlalte determinări (contracția de volum, vîscozitatea și tensiunea superficială (1—3) amestecurilor bogate în acid și scad în ordinea $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$.

Conductibilitatea sistemelor este mai mare pentru acidul formic, valorile fiind în ordine $C_1 > C_2 > C_3$. Pentru toți acizii, valorile conductivității prezintă maxime accentuate la concentrații mari de acid și anume între 70 și 80%.

Prezența unor maxime la concentrații cuprinse între 70—80% acid pentru toate sistemele, pledează pentru formarea unor complexe de tip „A_nB” în așa cum am mai precizat „n” este egal cu cel puțin 2.

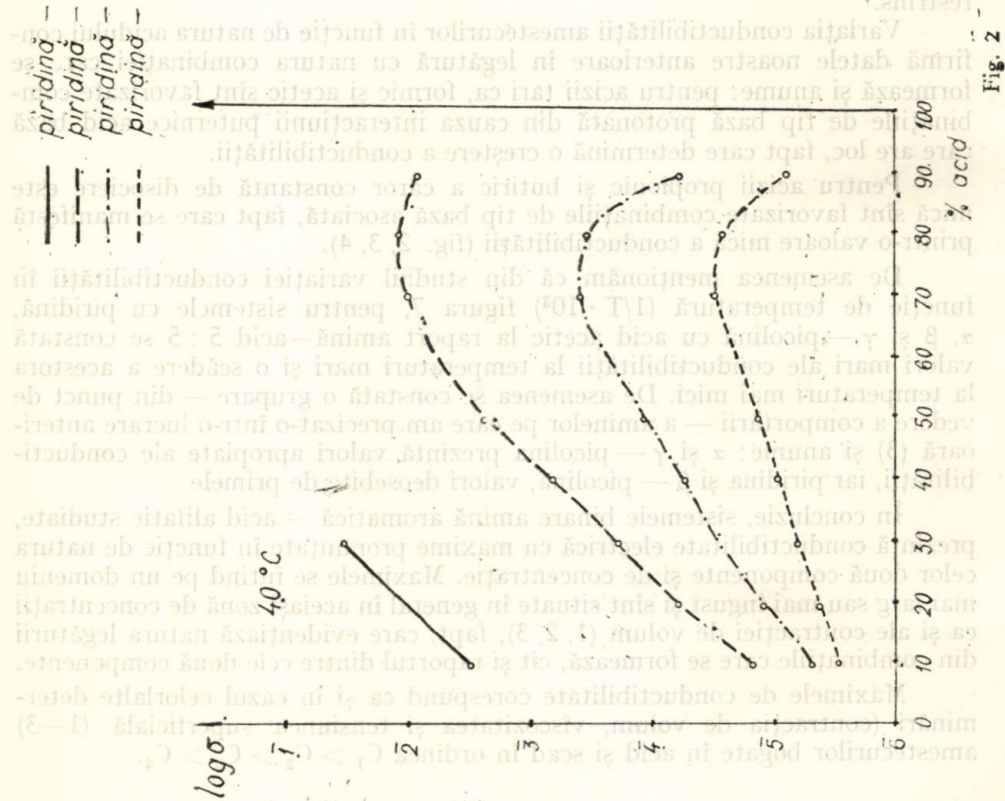
Cele mai ridicate valori ale conductibilității le prezintă acidul formic (conținutul de aciditate mare) maximele întinzându-se pe un domeniu larg de concentrații (fig. 3, 4) spre deosebire de acizii propionic și butiric, la care maximele sînt mai accentuate (domeniul mai îngust) și sînt deplasate spre concentrații mari de acid.

Corectarea constantelor este valabilă pentru toate aminele, înseamnă că, raportabil de aceeași comportare este în special acidul formic.

Analiza variației conductibilității celor trei amine în același acid — acid formic — (am să reprezentăm pentru acidul formic și propionic la 40°C și la 70°C) constă în că cele mai mari valori ale conductibilității sînt în cazul acidului formic, iar cele mai mici în cazul acidului propionic și butiric.

În acest caz se constată deosebit de clar că raportul dintre conductivitatea acidului formic și cea a acidului propionic și butiric este în jurul valorii 2 și 3 respectiv 2 și 3.

Valori conductivității fiind net deosebite în funcție de natura aminei, sînt evidente dect în cazul acizilor și sînt situate între 1 și 2.



α picolină - acid formic
 α picolină - acid acetic
 α picolină - acid propionic
 α picolină - acid butiric

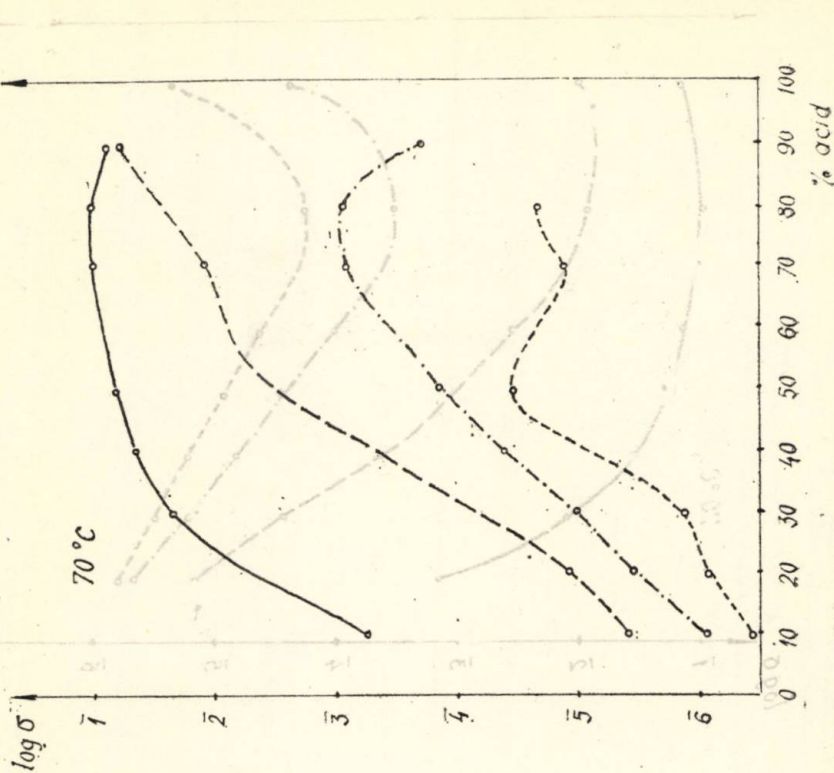
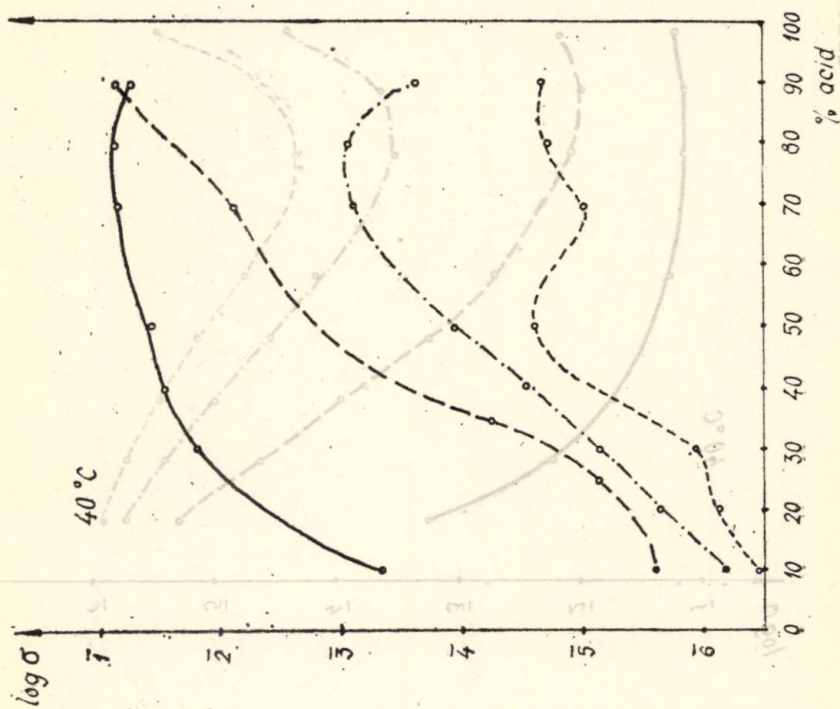


Fig. 3

— β picolină - acid formic
 - - β picolină - acid acetic
 - · - β picolină - acid propionic
 - - - β picolină - acid butiric

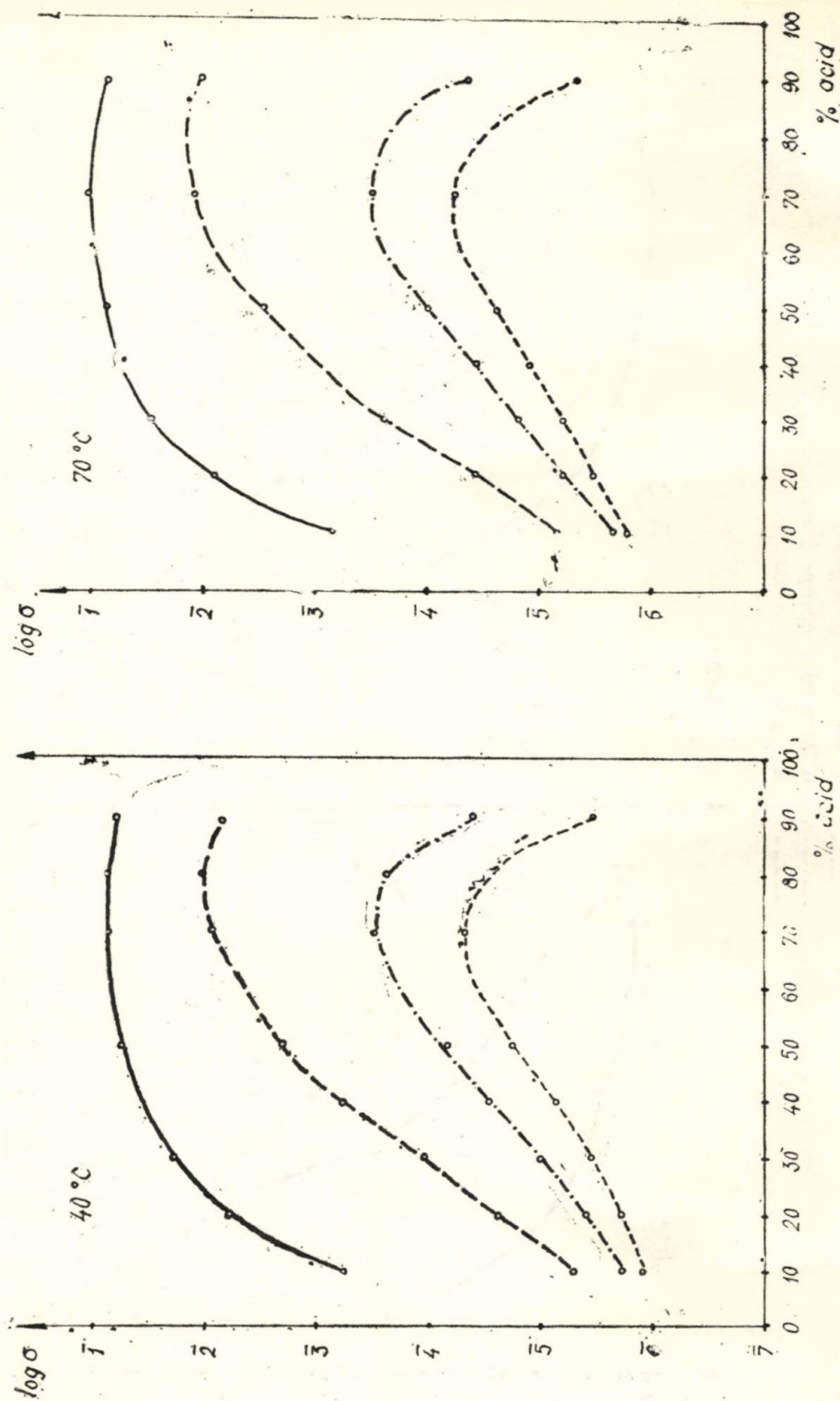


Fig. 4

α picolinä - acid formic
 β picolinä - acid formic
 γ picolinä - acid formic

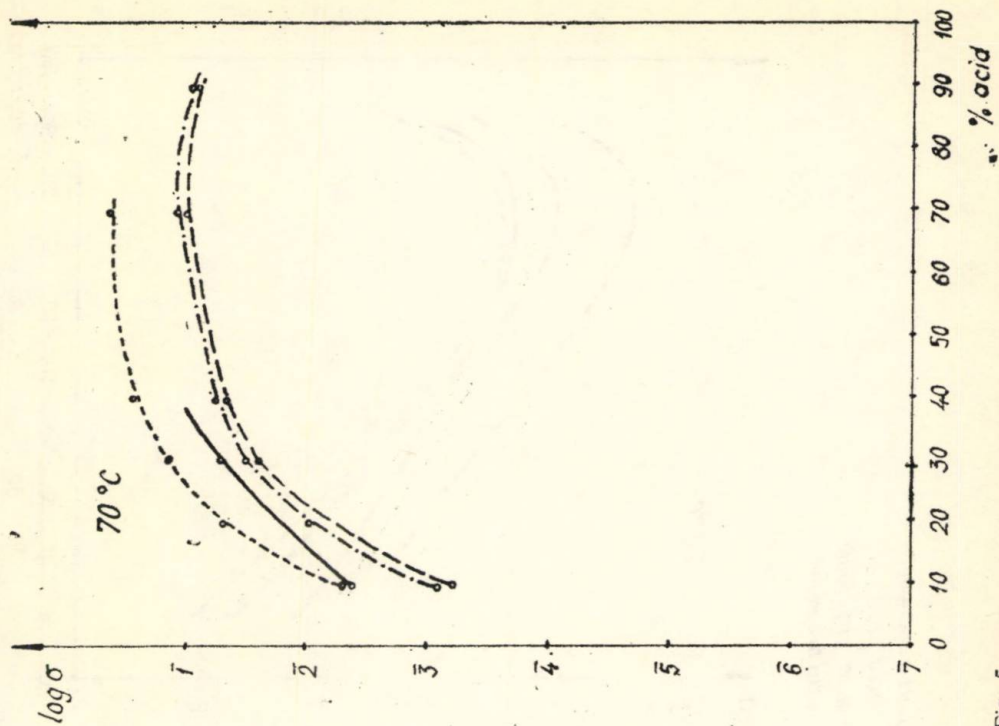
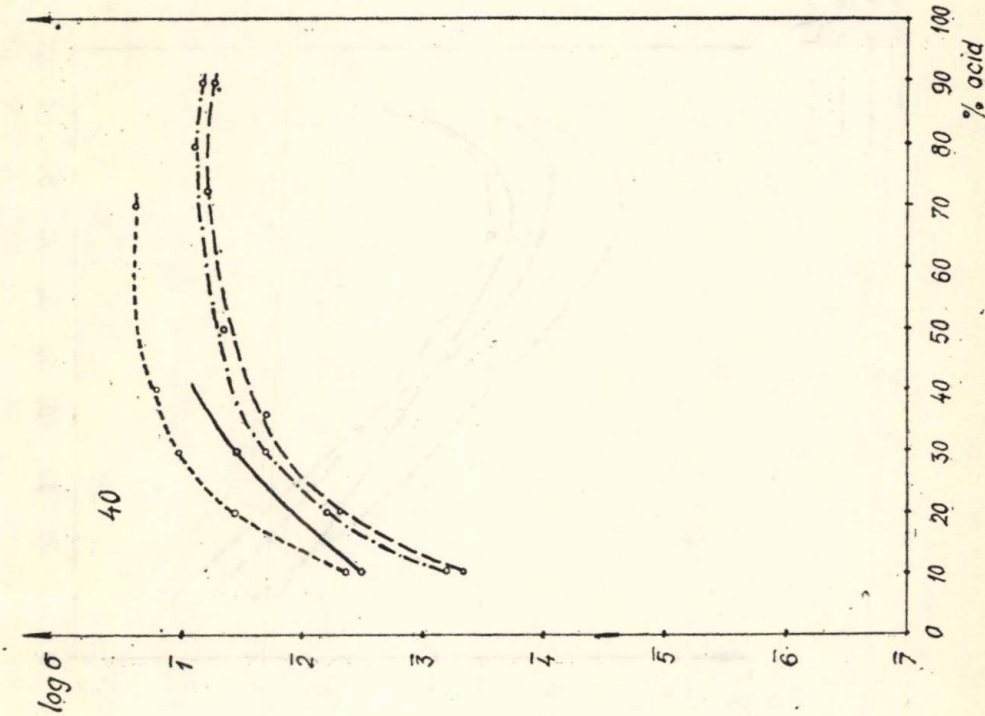


Fig. 5

% acid

———— *pyridinā - acid propionic*
 - - - - - *α picolinā - acid propionic*
 ······ *β picolinā - acid propionic*
 - - - - - *γ picolinā - acid propionic*

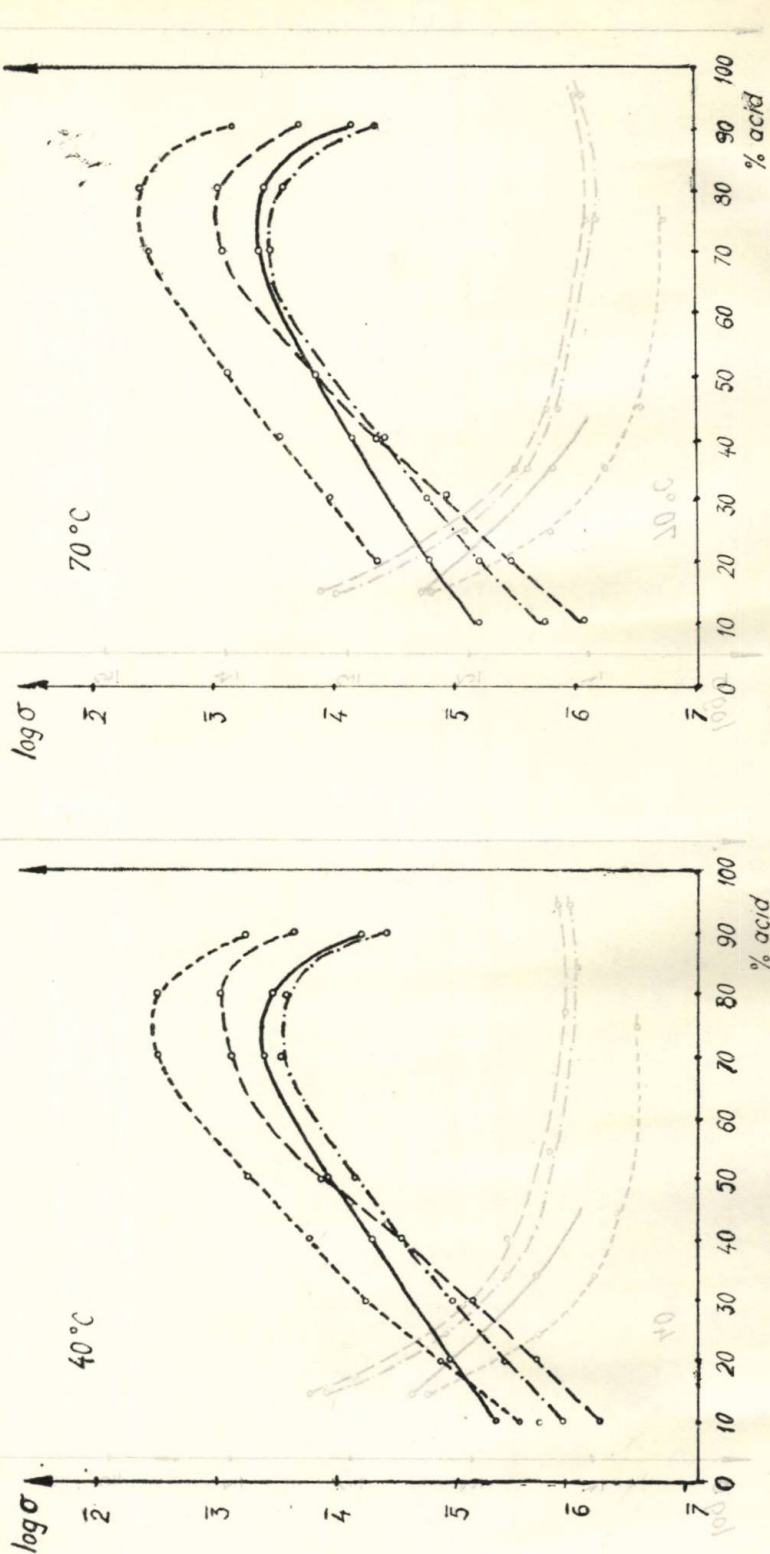


Fig. 6 *picolinā - acid propionic*
 - - - - - *α picolinā - acid propionic*
 ······ *β picolinā - acid propionic*
 - - - - - *γ picolinā - acid propionic*

Se constată un paralelism între constanta dielectrică a acizilor care se găsesc în amestec (ac. formic 47,87; acid acetic 6,05; ac. propionic 3,13; ac. butiric 2,83) și valorile conductibilității electrice a amestecurilor. Pentru acizii formic, maximele sînt accentuate fiind favorizate combinațiile de tip bază protonată, pentru ceilalți acizi (constantele dielectrice și de aciditate mici) maximele sînt înguste și mici (pe un domeniu mai mic), fiind favorizate combinațiile de tip bază asociată.

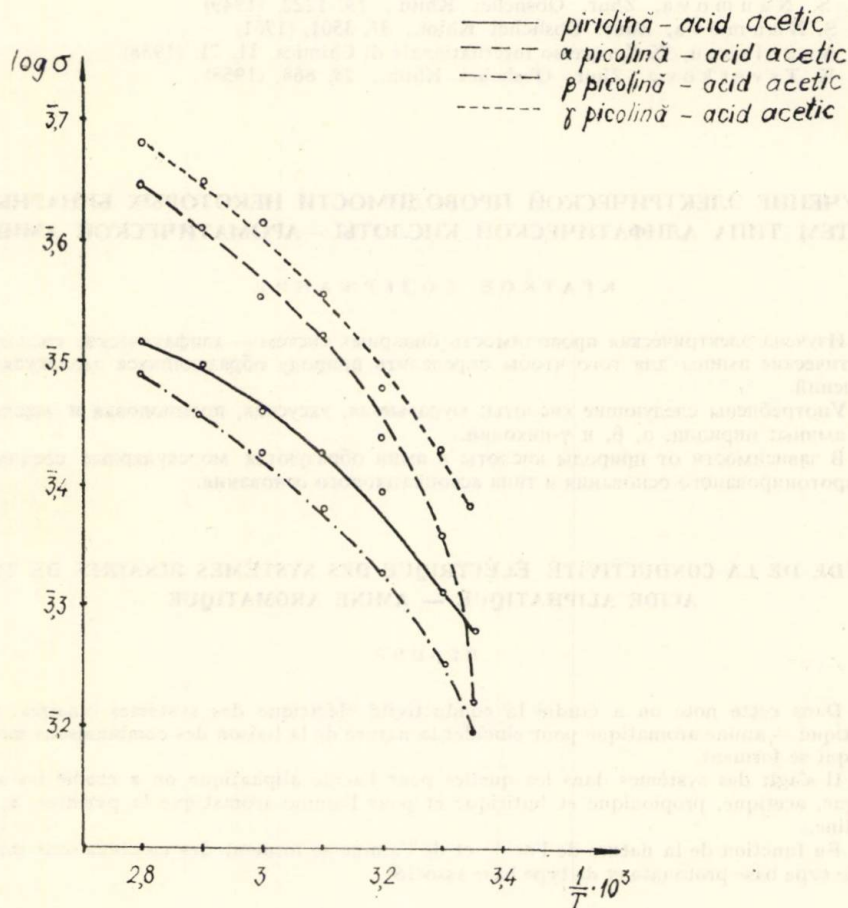


Fig. 7

Aducem pe această cale mulțumiri catedrei de Chimie Tehnologică, pentru sprijinul acordat în efectuarea determinărilor de conductibilitate,

19-IX-1970

Facultatea de Chimie
Catedra de Chimie Organică



BIBLIOGRAFIE

- 1) A. Strățulă-Angelescu și A. Strutenschi, An. Univ. Buc. Seria St. Nat. Chimie, XVII, 1, 73, 1968
- 2) A. Strățulă-Angelescu și R. Eliescu, An. Univ. Buc. Chimie, XVIII, 1, 123, 1969
- 3) A. Strățulă-Cioabanu și R. Eliescu, An. Univ. Buc. Chimie XIX 2, 75 (1970)
- 4) Iu. Ia. Borovikov și Iu. E. Fialkov, Electrochimia, 1, 1106, (1965)
- 5) Iu. E. Fialkov și Iu. Ia. Borovikov, Zhur. Obshchei Khim., 36, 1554, (1966)
- 6) Iu. Ia. Borovikov, Zhur. Obshchei Khim, 38 (6), 1215, (1968)
- 7) A. S. Naumova, Zhur. Obshchei Khim., 19, 1222, (1949)
- 8) A. S. Naumova, Zhur. Obshchei Khim., 31, 3501, (1961)
- 9) E. Angelescu, X Congresso internazionale di Chimica, II, 71, (1938)
- 10) N. K. Tsvetkova, Zhur. Obshchei Khim., 28, 868, (1958)

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ НЕКОТОРЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ТИПА АЛИФАТИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ — АРОМАТИЧЕСКОЙ АМИНЫ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Изучена электрическая проводимость бинарных систем — алифатические кислоты — ароматические амины для того чтобы определить природу образующихся молекулярных соединений.

Употреблены следующие кислоты: муравьиная, уксусная, пропионовая и масляная, а как амины: пиридин, α , β , и γ -пиколлин.

В зависимости от природы кислоты и амин образуются молекулярные соединения типа протонированного основания и типа ассоциационного основания.

L'ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES SYSTÈMES BINAIRES DE TYPE: ACIDE ALIPHATIQUE — AMINE AROMATIQUE

RÉSUMÉ

Dans cette note on a étudié la conductivité électrique des systèmes binaires: acide aliphatique — amine aromatique pour elucider la nature de la liaison des combinaisons moléculaires qui se forment.

Il s'agit des systèmes dans les quelles pour l'acide aliphatique on a étudié les acides formique, acetique, propionique et butirique et pour l'amine aromatique la pyridine, α , β et γ -picoline.

En fonction de la nature de l'acide et de l'amine se forment des combinaisons moléculaires de type base protonate et de type base associée.

O DEMONSTRAȚIE SIMPLĂ A OPERATORULUI $\hat{M}^2$ ÎN COORDONATE SFERICE

PETRE ION

În mod obișnuit pentru a găsi expresia operatorului $\hat{M}^2$ se determină mai întâi operatorii $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$, în coordonate sferice, apoi se ridică la pătrat (fiecare operator aplicându-se lui însuși) și se adună. Uneori din $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$ se formează $\hat{M}_x + i\hat{M}_y$, $\hat{M}_x - i\hat{M}_y$ și cu ajutorul acestora se compune $\hat{M}^2$. În ambele cazuri calculele sînt destul de complicate, posibilitatea de a greși fiind destul de frecventă.

Pentru evitarea acestor calcule propunem, în cadrul acestei note, o metodă oarecum indirectă, însă extrem de simplă. Se consideră cunoscută expresia laplaceanului în coordonate sferice și anume

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (1)$$

Vom căuta să exprimăm energia cinetică a unui punct material

$$T = \frac{p^2}{2m} \quad (2)$$

prin momentul impulsului (momentul cinetic)

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (3)$$

Se observă ușor că

$$\vec{M}^2 = (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) = r^2 p^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 = r^2 \cdot p^2 - r^2 \cdot p_r^2 \quad (4)$$

De aici

$$p^2 = p_r^2 + \frac{M^2}{r^2} \quad (5)$$

unde p_r este impulsul radial (proiecția lui $\vec{p}$ pe $\vec{r}$). Înlocuind (5) în (2) obținem

$$T = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{M^2}{2mr^2} \quad (6)$$

Din această formulă se poate vedea că mișcarea radială este separată de cea unghiulară și deci $\widehat{M}^2$ se va exprima prin cele două unghiuri (θ , φ). În coordonate sferice operatorul energiei cinetice este

$$\widehat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (7)$$

Vom introduce operatorul $\widehat{p}_r$ astfel încît $\widehat{p}_r^2$ să exprime partea radială a operatorului Laplace. Pentru aceasta presupunem

$$\widehat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial r} + f(r) \right) \quad (8)$$

Să determinăm $f(r)$ astfel încît

$$\widehat{p}_r^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad (9)$$

Din (8) se poate observa că

$$\widehat{p}_r^2 = \widehat{p}_i \cdot \widehat{p}_r = -\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} + f \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} + f \right) = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2f \frac{\partial}{\partial r} + f^2 + f' \right] \quad (10)$$

Comparînd cu (9) găsim

$$f(r) = \frac{1}{r}$$

Să scriem, acum, operatorul expresiei (6)

$$\widehat{T} = \frac{\widehat{p}_r^2}{2m} + \frac{\widehat{M}^2}{2mr^2} \quad (11)$$

Din compararea formulelor (7) și (11) rezultă

$$\widehat{M}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (12)$$

— adică cunoscuta expresie a operatorului $\widehat{M}^2$ în coordonate sferice.

După cum se poate observa operatorul $\widehat{M}^2$ poate fi obținut fără a efectua concret nici o derivată în raport cu variabilele unghiulare, fiind suficientă numai cunoașterea laplaceanului în variabilele r , θ , φ .

În final dorim să subliniem că, tradițional în expunerea problemei mișcării unui electron într-un câmp de simetrie centrală, se stabilește mai întîi forma operatorului $\widehat{M}^2$ și după aceea se găsește legătura între acesta și operatorul energiei cinetice. Considerăm mai logic să se pornească de la relația clasică (6), sau cea operatorială corespunzătoare (11), deoarece în aceea este deja efectuată separarea mișcărilor în radială și unghiulară. La început se rezolvă ecuația pentru valori proprii și funcții proprii a operatorului M^2 iar apoi ecuația Schrödinger cu $V(r)$ dat. Se pune astfel în evidență un adevăr

arhicunoscut și anume că o problemă fizică se rezolvă, mai simplu și mai elegant, în acele variabile care permit separarea unei mișcări complexe în mișcări simple.

9-X-1970

Catedra de fizică generală

ПРОСТЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ОПЕРАТОРА $\hat{M}^2$ В СФЕРИЧЕСКИХ КООРДИНАТАХ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Показывается простой метод получения оператора M^2 в сферических оординатах.

UNE DÉMONSTRATION SIMPLE DU L'OPÉRATEUR $\hat{M}^2$ EN COORDONÉES SPHÉRIQUES

RÉSUMÉ

On a obtenu l'expresion pour l'opérateur $\hat{M}^2$, dans coordonnés sphériques, en evitant les calculus habituels.

CHIMIA TIOXANTONEI. SINTEZA HIDRAZIDEI 2-CARBOXITIOXANTON-5, 5-DIOXIDULUI ȘI A UNOR DERIVAȚI AI SĂI

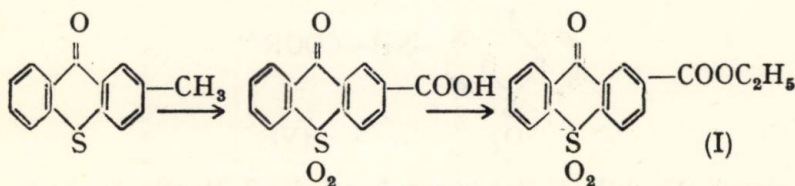
G. VASILIU și N. RĂȘANU

Se prezintă sinteza hidrazidei 2-carboxitioxanton-5,5-dioxidului și comportarea acestuia în diferite reacții caracteristice în scopul obținerii de noi derivați din clasa tioxanton-5,5-dioxidului.

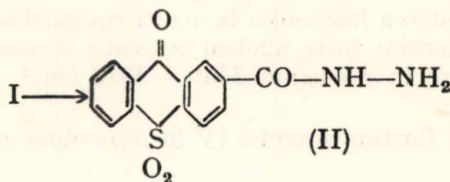
Posibilitățile de transformare în alți compuși importanți cît și proprietățile fiziologice pe care le manifestă hidrazidele acizilor carboxilici au determinat o atenție deosebită din partea cercetătorilor.

În această lucrare ne-am propus să sintetizăm hidrazida 2-carboxitioxanton-5, 5-dioxidului cu ajutorul căreia să obținem noi compuși din clasa tioxanton-5, 5-dioxidului cu posibilă acțiune fiziologică.

În acest sens s-a preparat 2-carboxitioxanton-5, 5-dioxidul după metoda descrisă anterior (1) de la care prin tratare cu EtOH și HCl gazos s-a obținut esterul etilic corespunzător cu randament de 81%.

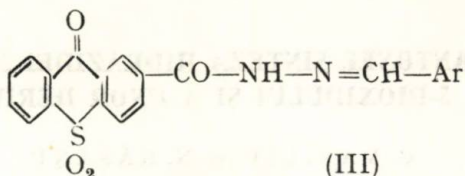


Tratarea esterului I cu hidrat de hidrazină a dus la formarea hidrazidei II cu randament de 71%. Randamentul a fost apropiat la înlocuirea esterului etilic al 2-carboxitioxanton-5, 5-dioxidului cu cel metilic.



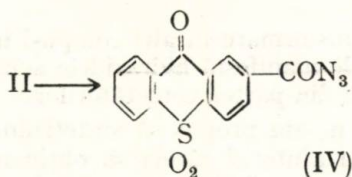
Formarea hidrazidei II în această reacție prezintă o importanță deosebită datorită faptului că în molecula esterului I există două centre reactive ce ar putea duce la formarea a doi produși diferiți. În literatura de specialitate (2) se menționează reducerea tioxanton 5,5-dioxidului la tioxanten-5,5-dioxid folosind hidratul de hidrazină drept agent de reducere.

Prin condensarea hidrazidei II cu diferite aldehide aromatice s-au obținut produșii respectivi ce corespund formulei generale

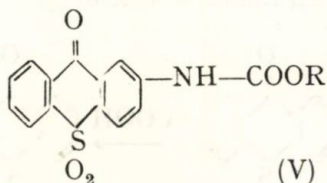


Compușii (III) obținuți sînt indicați în tabelul 1.

Prin tratarea hidrazidei II cu acid azotos s-a obținut azida IV.



Prin degradarea Curtius a azidei IV în diferiți alcooli s-au obținut uretanii respectivi ce corespund formulei generale



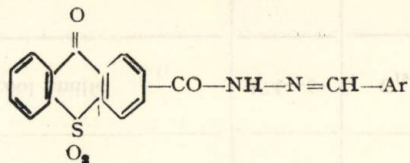
Compușii (V) obținuți sînt trecuți în tabelul 2. Menționăm că în condițiile noastre de reacție degradarea azidei IV nu a avut loc în alcool metilic.

În tabelul 3 sînt trecute benzile de absorbție caracteristice pentru grupările carbonil și NH din uretanii obținuți.

După cum se poate vedea gruparea carbonil esterice absoarbe la frecvențe mai înalte. Creșterea frecvenței la acești compuși se datorește efectului de conjugare care intervine între nucleul benzenic și azotul amidic. Vibrația de valență ν_{NH} apare în domeniul $3360 - 3370 \text{ cm}^{-1}$ care e caracteristic grupării amidice.

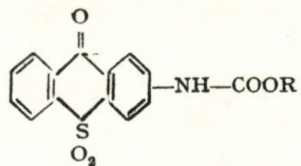
Prin degradarea Curtius a azidei IV în piperidină și anilină s-a obținut ureinele VI și VII.

Tabelul 1



Nr. crt.	Ar	Rd. %	Solvent de recristalizare	P.t. °C	Formula brută.	Masa moleculară.	S%	
							calc.	găsit
1.	Ph-	37	dioxan-EtOH	255—6	$C_{21}H_{14}O_4SN_2$	390,42	8,21	8,48
2.	O-Cl-C ₆ H ₄ -	61	acid acetic glacial	272—4	$C_{21}H_{13}O_4SN_2Cl$	424,87	7,54	7,73
3.	o-HO-C ₆ H ₄ -	52	dimetilformamidă -EtOH	282—3	$C_{21}H_{14}O_5SN_2$	406,42	7,88	7,64
4.	o-O ₂ N-C ₆ H ₄ -	53	dimetilformamidă	286—7 desc.	$C_{21}H_{13}O_6SN_3$	435,42	7,36	7,85
5.	m-O ₂ N-C ₆ H ₄ -	66	dimetilformamidă -EtOH 3/1	312—13	$C_{21}H_{13}O_6SN_3$	435,42	7,36	7,09
6.	p-Cl-C ₆ H ₄ -	67	acid acetic glacial	275—6	$C_{21}H_{13}O_4SN_2Cl$	424,87	7,54	7,42
7.	p-I-C ₆ H ₄ -	50	acid acetic glacial	270—2 desc.	$C_{21}H_{13}O_4SN_2I$	516,32	6,40	5,95
8.	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ -	42	dimetilformamidă -CH ₃ OH 2/3	235—6	$C_{23}H_{19}O_4SN_3$	433,49	7,39	7,48
9.		72	acid acetic glacial	268—70	$C_{19}H_{12}O_5SN_2$	380,38	8,42	8,79

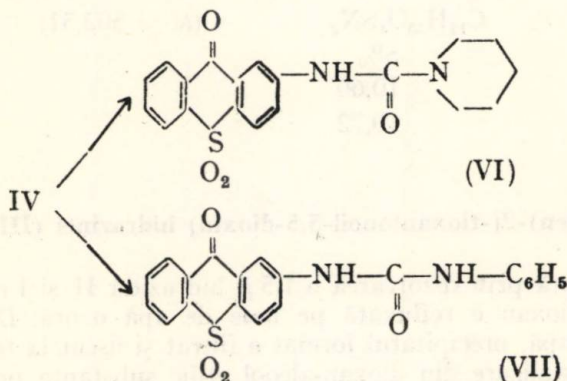
Tabelul 2



Nr. crt.	R	Rd. %	Solvent de recristalizare	P.t.°C.	Formula brută	Masă moleculară	S %	
							calculat	găsit.
1.	C ₂ H ₅ -	40	acetonă-apă	222—4	C ₁₈ H ₁₃ O ₃ SN	331,35	9,64	9,90
2.	C ₃ H ₇ -(n)	80	acetonă	240—2	C ₁₇ H ₁₀ O ₃ SN	345,38	9,28	8,60
3.	C ₃ H ₇ -(izo)	56	acetonă	224—6	C ₁₇ H ₁₀ O ₃ SN	345,38	9,28	9,01
4.	C ₄ H ₉ -(n)	50	n-BuOH-n hexan	184—6	C ₁₈ H ₁₇ O ₃ SN	359,40	8,92	9,52
5.	C ₄ H ₉ -(izo)	55	n-BuOH-n hexan	186—7	C ₁₈ H ₁₇ O ₃ SN	359,40	8,92	8,64
6.	C ₈ H ₁₁ -(n)	67	alcool amilic	174—6	C ₁₈ H ₁₉ O ₃ SN	373,43	8,58	8,45
7.	C ₈ H ₁₁ -(izo)	33	alcool izoamilic	177—9	C ₁₈ H ₁₉ O ₃ SN	373,43	8,58	7,93

Tabelul 3
Benzile caracteristice în infraroșu ale compuşilor (V)

Substanța	$\nu_{C=O}$ tioxantononic cm^{-1}	$\nu_{C=O}$ esteric cm^{-1}	ν_{NH} cm^{-1}
V—1	1685	1740	3360
V—2	1680	1740	3375
V—3	1675	1730	3360
V—4	1670	1735	3370
V—5	1685	1740	3370
V—6	1680	1745	3370
V—7	1685	1745	3370



Testare biologică. Testarea activității bacteriostatice în vitro pe diferite tulpini, la diferite concentrații, prin metoda difuziometrică a reliefat faptul că hidrazida 2-carboxitioxanton-5,5-dioxidului și 1-(2-hidroxibenziliden)-2-(2-tioxantonol-5,5-dioxid) hidrazina (III-3) prezintă acțiune antimicrobiană semnificativă.

Partea experimentală

Prepararea 2-carboxitioxanton-5,5-dioxidului. S-a făcut după metoda descrisă anterior prin oxidarea 2-metiltioxantonei cu CrO_3 .

Sinteza 2-carboxitioxanton-5,5-dioxidului (I).

Într-un amestec format din 54 g 2-carboxitioxanton-5,5-dioxid și 400 ml alcool etilic absolut încălzit la $50-60^\circ C$ se barbotează timp de 6 ore HCl gazos. Se răcește și se filtrează precipitatul depus. Precipitatul e tratat cu o soluție $KHCO_3$ apoi spălat cu apă și uscat la temperatura camerei. Se obține 48g (Rd. 81%) produs cu P.t. $144-146^\circ C$. După recristalizare din $EtOH$ substanța prezintă P.t. $148-150^\circ C$.

I.R._(KBr)

Analiza pentru

Calculat

Găsit

$\nu_{C=O} = 1680 \text{ cm}^{-1}$;

$C_{16}H_{12}O_5S$

S%

10,13

10,20

$\nu_{C=O} \text{ (esteric)} = 1730 \text{ cm}^{-1}$.

(M = 316,34)

Sinteza hidrazidei 2-carboxitioxanton-5,5-dioxidului (II)

7 g ester I împreună cu 7 ml hidrat de hidrazină 98% în 120 ml alcool etilic absolut se refluxează pe baie de apă 80 minute. După răcire se filtrează cristalele formate și se usucă la temperatura camerei. Se obține 4,7 g (Rd. 71%) produs cu P.t. 220—222°C. Produsul brut e refluxat în dioxan cu puțin cărbune animal. După filtrare în soluție se adaugă eter etilic anhidru. Se depun cristale albe cu P.t. 245—246°C cu descompunere.

I.R. _{KBr}	$\nu_{\text{asSO}} = 1300 \text{ cm}^{-1}$;	$\nu_{\text{sSO}} = 1165 \text{ cm}^{-1}$.
I.R. _(KBr)	$\nu_{\text{C=O}} = 1680 \text{ cm}^{-1}$;	$\nu_{\text{NH}} = 3420 \text{ cm}^{-1}$
Analiza pentru	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{SN}_2$	(M = 302,31)
	S%	
Calculat	10,60	
Găsit	10,72	

Sinteza 1-(benziliden)-2(-tioxantonol-5,5-dioxid) hidrazinei (III) (III-I)

O soluție formată prin dizolvarea a 1,5 g hidrazidă II și 1 ml aldehidă benzoică în 50 ml dioxan e refluxată pe baie de apă o oră. După răcire soluția e diluată cu apă, precipitatul format e filtrat și uscat la temperatura camerei. După recristalizare din dioxan-alcool etilic substanța prezintă P.t. 255—256°C. (Rd. 37%).

Sinteza azidei 2-carboxitioxanton-5,5-dioxidului (IV)

Se dizolvă 3,9 g hidrazidă în 100 ml acid acetic glacial. Se adaugă apoi 20 ml apă și 30 ml HCl₂ conc. și se filtrează. Soluția se răcește la 0°C și se diazotează cu 1 g NaNO₂ dizolvat în 15 ml apă în așa fel ca temperatura amestecului să nu depășească +5°C. După terminarea diazotării (10 minute) amestecul se diluează cu 160 ml apă și se filtrează. Precipitatul se spală pe filtru cu KHCO₃ apoi cu apă și se usucă la vid în prezență de P₂O₅. Se obține 2 g azidă cu P.t. 134—135 cu descompunere. Azida e direct utilizată în sintezele ulterioare.

I.R. _(KBr)	$\nu_{\text{C=O}} = 1695 \text{ cm}^{-1}$;	$\nu_{\text{C=O}} (\text{exociclic}) = 1730 \text{ cm}^{-1}$
Analiza pentru	$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{SN}_3$	(M = 313,27)
	S%	
Calculat	10,23	
Găsit	10,53	

Sinteza esterului N-(2-tioxantonil-5,5-dioxid)-0-propil carbamic (V+2)

1 g azidă IV în 15 ml alcool propilic anhidru proaspăt distilat se încălzește pe sită două ore. După răcire se adaugă n-hexan și se filtrează precipitatul format. Se obține 0,8 g produs cu P.t. 220—224°C. După recristalizare din acetonă cu cărbune animal substanța prezintă P.t. 240—242°C.

Sinteza N-(2-tioxantonil-5,5-dioxid)-N-piperidil formamidei (VI)

1 g azidă IV în 7 ml piperidină anhidră proaspăt distilată se încălzește pe sită timp de o oră. După răcire se adaugă apă și se filtrează precipitatul format. Se obține 0,5 g produs cu P.t. 214—216°C.

(Dioxan-apă 1/1).

I.R._(KBr) $\nu_{C=O} = 1640 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=O} \text{ (exociclic)} = 1680 \text{ cm}^{-1}$;
 $\nu_{NH} = 3460 \text{ cm}^{-1}$.

Analiza pentru $Cl_9H_{18}O_4SN_2$ (M = 324,27)

	S%
Calculat	9,88
Găsit	9,20

Sinteza N-(2-tioxantonil-5,5-dioxid)-N'-fenil ureei (VII)

1 g azidă IV și 20 ml anilină anhidră se încălzește pe sită o oră. După terminarea timpului de reacție se îndepărtează o parte din anilină. Amestecul de reacție se răcește și se adaugă eter etilic. Precipitatul format se filtrează și se recristalizează din acetonă. Se obține 0,3 g produs cu P.t. 254—256°C.

I.R._(KBr) $\nu_{C=O} = 1670 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=O} \text{ (exociclic)} = 1685 \text{ cm}^{-1}$;
 $\nu_{NH} = 3315 \text{ cm}^{-1}$.

Analiza pentru $C_{20}H_{14}O_4SN_2$ (M = 378,41)

	S%
Calculat	8,47
Găsit	7,95

9-X-1970

Laboratorul chimie organică
 Facultatea de chimie
 Laboratorul de chimie organică
 Institutul Pedagogic 3 ani
 Constanța

BIBLIOGRAFIE

1. G. Vasiliu, N. Rășanu și O. Maior în Rev. Chim. 19, 561 (1968)
2. H. Kloosterziel și H. J. Backer în Rec. Trav. Chim. 71, 361 (1952)

К ИМИЯ ТИОКСАНТОНЫ. СИНТЕЗ ГИДРАЗИДА 2-КАРБОКСИТИОКСАНТОН-5,5-ДИОКСИ И НЕКОТОРЫЕ СВОИХ ПРОДУКТОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Работа разрабатывает синтез гидразида 2-карбокситиоксантион-5,5-диоокси и поведение этих в различных реакциях с целью получения новых продуктов класса тиоксантион-5,5-диоокси.

TIOXANTONISCHE CHEMIE

DIE VEREINIGUNG DER HIDRAZIDEI 2-CARBOXITIOXANTONNEN-5,5 DER DIOXIDEN UND EINIGE ABLEITUNGEN DER DIOXIDEN

ZUSAMMENFASSUNG

Die Bekanntmachung der Vereinigung der hidrazidei-2-carboxitioxantonen-5,5-der dioxiden und das verhalten dieser in verschiedenen Charakteristischen Reaktionen im Sinne der Ereischung von neuen ableitungen aus der klasse — Tioxantonen-5,5-der Dioxiden.

OXIDEHYDROGENATION OF HYDROCARBONS I. THERMAL AND CATALYTICAL OXIDEHYDROGENATION OF n-BUTANE

I. V. NICOLESCU and I. SĂNDULESCU

The contribution of the present paper is concerned with the comparison between the reaction of thermal decomposition of n-butane and the reaction of thermal and catalytical oxidative dehydrogenation, from the standpoint of the conversion and selectivity. The activity of the catalytic system CoMoO_4 in the oxidehydrogenation reaction is studied. An optimum activity of the catalyst for reaction temperature 560°C , volume rate 500h^{-1} , in the presence of water vapours, is noticed.

* * *

Contrary to the oxidative dehydrogenation of n-alkenes (1—4), the catalytical oxidehydrogenation of alkanes in the presence of oxide catalysts and in the absence of halogens, has been studied to a smaller extent.

Patents (5) points to the possible occurrence of the oxidehydrogenation reaction of n-butane to n-butene and butadiene in the presence of alkaline phosphomolybdate catalysts (Li, Na).

It is also mentioned the activity of cobalt molybdate catalysts (6) in the oxidehydrogenation reaction of n-butan, by stressing the dependence to the catalytical activity on the catalyst's structure.

The above quoted authors point to small butadiene yields. This is accounted for by the low reactivity of the alkane as well as by the complexity of the reaction when, besides the main reaction, other secondary reactions occur such as thermal decomposition as well as thermo-oxidative cracking. Owing to these parallel or consecutive processes, the selectivity of the reaction is very low.

In view of the foregoing, special emphasis has been laid on the elaboration of a comparative study of the reactions of thermal and thermo-oxidative dehydrogenation, either catalytical or non-catalytical, of n-butane. Such study provides us with more complete information on the overall process of oxidative dehydrogenation in the catalytical system; it is also useful with a view to appreciate the actual contribution of the catalyst to the completion of the formation reaction of butenes or butadiene from n-butane.

Experimental conditions

Experiments have been carried out with a tubular quartz microreactor with fixed catalyst layer or inert filling, at atmospheric pressure. The filling resp. catalyst volume was of 3 c.c.

As raw material n-butane of 99.8% purity has been used. Hydrocarbon and air have been homogenized prior to the introduction into reactor; the composition of the gaseous mixture was: 17.35% n-butane, 17.35% oxygen and 65.3% nitrogen, in volume, for a 1 : 1 ratio of hydrocarbon to oxygen.

The lowering of the partial pressure of n-butane and oxygen has been brought about by means of water vapours, either by direct introduction of water vapours into the flow of reactant gas, or by the separate introduction of water, with the help of a dosing micropump, directly into reactor.

In order to establish the optimum conditions, the reactions have been investigated with respect to the variation of temperature, volume rate according to a different ratio of the components of the reactant mixture. Thus, reactions occurred in the temperature range 440—560°C and at volume rates from 300—600 h⁻¹ as against n-butane. The transformation degrees of n-butane in the main products, the conversion and the selectivity, both in the presence and in the absence of the catalyst and of the water vapours have calculated.

For the catalytical oxidehydrogenation, we used cobalt molybdate. This has been prepared by slow evaporation of a mixture of diluted cobalt nitrite $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and ammonium molybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at the atomic ratio Mo: Co of 1 : 1, indicated as optimum in other works, too (6).

The precipitate obtained after the evaporation of the solutions has been dried at 120°C, and then calcinated at 340° for 3 hrs and at 500°C for 6 hrs. The catalyst thus obtained has been brought to the grain size of 1.5 — 2 mm and used as such.

The analysis of reaction products has been carried out by gas-chromatography by means of a Willy-Gide chromatograph.

Experimental results and discussion

a. Thermal decomposition of n-butane

Into the microreactor we introduced 3 c.c. of inert filling, porcelain balls, and n-butane has been passed over with the volume rate of 500 h⁻¹.

Figura 1, curve a, shows that the decomposition degree of n-butane (conversion) in the whole temperature range is rather low.

For temperatures beyond 500°C one notices a certain increase in the n-butane accompanied by the formation of maximum 13% hydrocarbons with C₁ — C₃. From this reaction it results a small butene amount that does not exceed 0.3%. In the above mentioned conditions the dehydrogenation reaction of n-butane does not actually exist.

The introduction of water vapours according to the ratio butane-water vapours (in volumes) of 1 : 10, under similar reaction conditions, for the same temperature range, results in the diminution of the n-butane cracking by

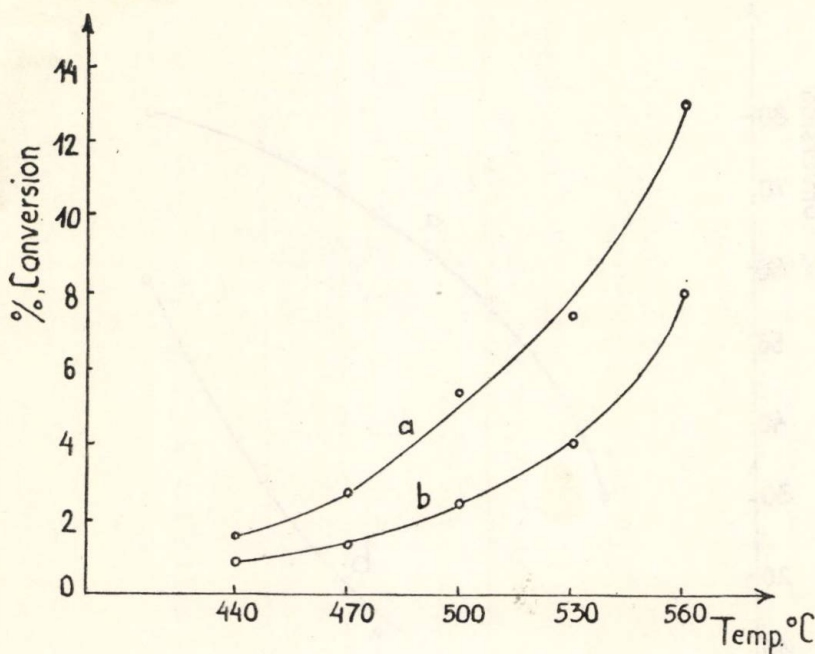


Figure 1. Thermal decomposition of n-butane
 a. — in the absence of water vapours
 b. — in the presence of water vapours

approximately 40% (curve b in fig. 1) and the inhibition of the dehydrogenation reaction.

b. Thermo-oxidative dehydrogenation of n-butane

The introduction of oxygen (air) in the above reaction in a butane: oxygen ratio of 1 : 1, essentially changes the development of the reaction.

The results in figure 2 refer to the thermo-oxidative dehydrogenation reaction of n-butane in the following conditions: butane-oxygen ratio 1 : 1 and reaction temperature within the range 440—560°C.

The presence of oxygen greatly modifies the development of the process. Besides the proper oxidative dehydrogenation reaction when we obtain up to 15% butene, a strong reaction of oxidative cracking occurs, that intensifies with the increase in the reaction temperature. An important jump is noticed for temperatures beyond 440°C. The butene yield decreases substantially, too.

The introduction of water vapours in the reaction area, according to the ratio 1 : 10 with respect to the hydrocarbon, results in the diminution of the cracking, especially up to 500°C. At the same time, the water vapours brake the oxidative dehydrogenation reaction and the n-butene yield decreases to 3—5% (curve b, fig. 2). The maximum amount of butene is obtained at 530°C.

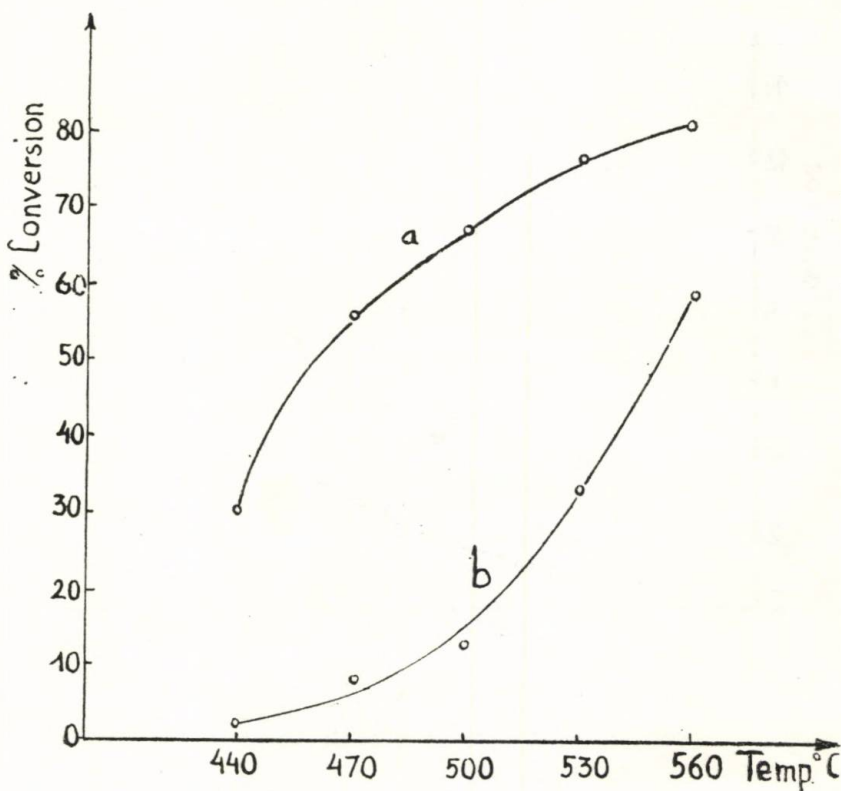


Figure 2. Thermo-oxidehydrogenation of n-butane
 a. — in the absence of water vapours
 b. — in the presence of water vapours

c. *Oxidative dehydrogenation in the presence of cobalt molybdate as catalysts.*

The oxidative dehydrogenation reaction in the presence of cobalt molybdate as catalyst shows some peculiarities.

In the absence of water vapours (curve a, fig. 3) the conversion is practically constant up to 560°C and increases subsequently for higher temperatures.

In the presence of water vapours (curve b, fig. 3) the development of reaction is similar, from the viewpoint of conversion, but this remains practically unchanged up to 560°C. At the same time there occur high percentages of butadiene.

The oxidative dehydrogenation runs according to curves in figure 4. In the absence of the catalyst (curve a, fig. 4) the n-butene yield is generally low, with a maximum for 530°C.

The yields in butene plus butadiene are, for the catalytical oxidehydrogenation, both in the absence and in the presence of water vapours (curves b and c, fig. 4) increased, especially for 560°C.

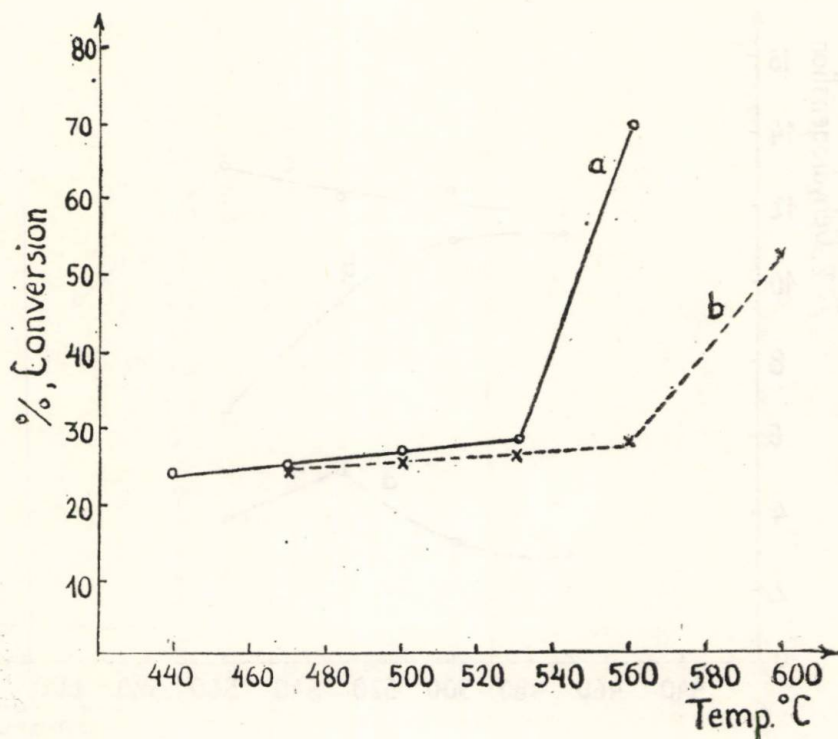


Figure 3. Catalytic oxidehydrogenation of n-butane
a. in the absence of water vapours
b. in the presence of water vapours

The yield as against the main products, butene and butadiene, is 13%.

The efficiency of the catalyst may be noticed also as regards the selectivity of the reaction, as shown by fig. 5.

In the temperature range 440—560°C, the catalytic reaction shows a practically constant selectivity, while in the reaction without catalyst the selectivity decreases all of a sudden with the temperature.

As concerns the mechanism of the catalytic reaction, some authors (7) envisage a direct oxidation of the hydrogen atoms of alkane.

Our research, i.e. the comparative study of the reaction both in the presence and in the absence of catalyst, as well as in the presence and in the absence of water vapours, assumes a 2-stage development of the reaction.

The first stage, favoured by lower temperatures, brings about the formation of butenes by the direct interaction of butane and oxygen.

In the second stage, favoured by higher temperatures, butane may remain in adsorbed state on the catalyst or may be desorbed. Butane that keeps adsorbed, as complex π , will interact with the activated oxygen of the catalyst by forming a surface complex that labilizes hydrogen in position β as against the double bond. Thus, a splitting of the C—H bond occurs,

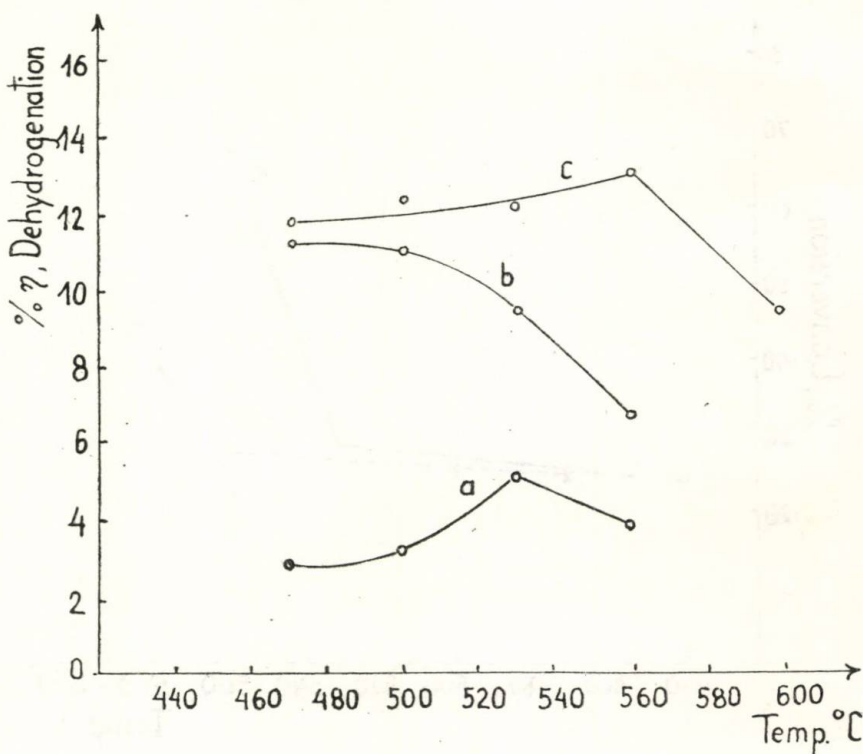


Figure 4. Influence of the catalyst and water vapours on the oxidative dehydrogenation

- a. In the absence of the catalyst
- b. In the presence of the catalyst
- c. In the presence of the catalyst and water vapours

accompanied by the formation of a surface allyl complex. This is desorbed as butadiene.

At the same time, due to the fact that the adsorbed butene reacts more easily with butane, the molecule may break with subsequent appearance of by-products.

These remarks agree with those of other authors (8) for the oxidative dehydrogenation of butene.

In the case when butane would desorb and then adsorb again on other centres, the butadiene percentage is likely to be higher to that obtained by us, while the catalyst owed to be very active in the oxidative dehydrogenation of n-butenes.

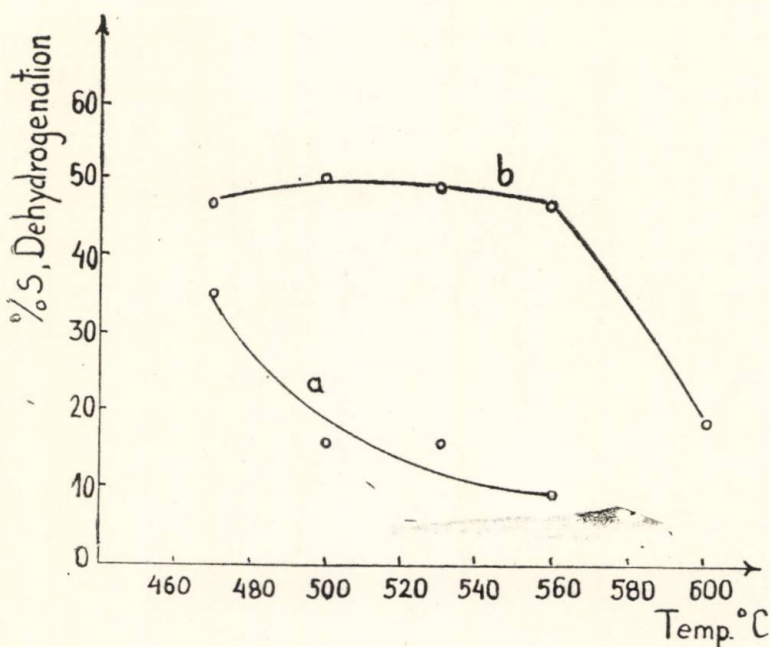


Figure 5. Influence of the catalyst on the selectivity of the oxidehydrogenation reaction
 a. thermal oxidehydrogenation in the presence of water vapours
 b. Catalytical oxidehydrogenation in the presence of water vapours.

References

1. S. Z. Roginskii, M. I. Yaovkii and R. A. Zimin, *Neftekhimia*, 7 (2), 166, (1967).
2. A. Douglas and Firko John, *Ind. Chem. Belge*, 32, 736, (1967).
3. Ph. A. Batist and Der Kinderen, *J. Catalysis*, 12, 45, (1968).
4. A. N. Mal'yan and Y. Bakshi, *Kin. i Kataliz*, 9 (3), 585, (1968).
5. W. R. Mc. Donald and A.D.Mc. Intyre, (Shell Oil Co.) U. S. 3.119.111. (cl. 260—680), (1964).
6. P. Boutry, P. Courty, J. C. Dumas and R. Montarnal, *Bull. Soc. Chem. France* 10, 4050, (1968).
7. P. Boutry, J. C. Dumas and R. Montarnal, *C. R. Acad. Sci. Paris, Serie C* 264, (1), 81.
8. C. R. Adams, *Proceeding 3rd Intern. Congress on Catalysis*, North Holland, Publ. Cie Amsterdam 1965, 240.

4-XII-1970

Department of Technology and Catalyst
 Faculty of Chemistry, University of Bucharest.

COMPOUNDS OF THE TITANIUM TETRACHLORIDE WITH AROMATIC SCHIFF BASES

by D. NEGOIU and ANGELA KRIZA

Titanium tetrachloride forms with aromatic Schiff bases, compounds of the type $TiCl_4 \cdot 2SB$ (SB = salicylidene-o-toluidine, -m-toluidine, -o-anisidine, -p-anisidine). The electronic and IR spectra have been carried out for the compounds obtained and for the corresponding Schiff bases. The conclusion has been drawn that in these compounds the Schiff bases are bound only by the nonparticipating doublet of the azomethine nitrogen.

The complex combinations of transitional metals with Schiff bases are of considerable interest both from the structural and the applicative standpoint.

Uncommon significance enjoys the Schiff bases obtained by the consideration of aromatic ortho-hydroxy aldehydes with primary amines whose complexing ability is due to the position of the hydroxyl group in respect of the azomethine group. The above also accounts for the great amount of research carried out lately in this domain.

Along our previous investigations (1, 2) the present paper puts forward data referring to the synthesis and the study on the structure of compounds obtained by the $TiCl_4$ reaction with Schiff bases which resulted from the condensation of salicylic aldehyde with some aromatic amines.

Results and discussion

Schiff bases are obtained according to literature directions (2) and are purified by distillation with reduced pressure or by recrystallization. Table 1 lists the results of analyses for synthesized Schiff bases, the yields as well as the boiling and melting temperatures

Taking account of the moisture sensitivity of $TiCl_4$ and the resulting compounds, all operations are carried out in dry nitrogen atmosphere, in rigorously anhydrous solubilizers, in ground installations, according to previously described methods (2).

The compounds obtained are red powders, for salicylidene amines and yellow powders, for benzylidene amines, which are insoluble in benzene,

carbon tetrachloride, chloroform, ether, acetone, toluene a.s.o. Water dissolution is followed by hydrolysis. The results of analyses of the compounds are given in table 2.

Table 1

No.	Schiff bases	Notation	%N		Yield	Bp. or. mp. °C
			calc.	det.		
1.	Salicylidene o-toluidine	SOT	6.63	6.58	89	49.5
2.	Salicylidene m-toluidine	SMT	6.63	6.55	69	115/18
3.	Salicylidene o-anisidine	SOA	6.17	6.10	88	59.5
4.	Salicylidene p-anisidine	SPA	6.17	6.12	91	84
5.	Benzylidene p-toluidine	BPT	7.17	7.10	67	110/6 mm
6.	o-nitro-benzylidene p-anisidine	ONBPA	10.93	10.86	72	79

Table 2

No.	Compound	Colour	%Ti		%Cl		%N	
			det.	calc.	calc.	det.	calc.	det.
1.	TiCl ₄ , 2SOT	red	7.82	7.76	23.20	23.02	4.57	4.51
2.	TiCl ₄ , 2SMT	red	7.82	7.80	23.20	23.10	4.57	4.63
3.	TiCl ₄ , 2SOA	red	7.43	7.29	22.05	21.86	4.34	4.35
4.	TiCl ₄ , 2SPA	red	7.43	7.50	22.05	21.93	4.34	4.35
5.	TiCl ₄ , 2BPT	yellow	8.25	8.21	24.55	24.25	4.82	4.74
6.	TiCl ₄ , 2ONBPA	yellow	6.82	6.75	20.22	20.20	3.98	3.90

Stable compounds of the form $\text{TiCl}_2(\text{SB})_2$ should be obtained as a result of the reaction between TiCl_4 and salicylidene arylamines. Determinations have been carried out in order to detect HCl eventually released due to reaction. Should compounds of the type $\text{TiCl}_2(\text{SB})_2$ be formed, so had 2 moles HCl as against 1 mole compound to be released. The absence of HCl traces in reaction gases and in filtrate led to the conclusion that the respective reactions are not accompanied by HCl release. As a consequence, the salicylidene arylamines could possibly not be bound to titanium by means of oxygen. This assumption is supported by arguments based on IR spectra as well as by the synthesis of some compounds with Schiff bases deprived of the OH group. We have thus obtained TiCl_4 compounds with benzylidene p-toluidine and with o-nitro-benzylidene p-anisidine. The existence of the possibility to obtain such complexes proves that for this type of ligands, the formation of complexes may also occur without the participation of the OH group.

Arguments have been brought by the shifts of some bands in the electronic and IR spectra of the compounds with respect to ligands. A bathochromic shift of the band at 360 n.m. is noticed in the electronic spectra of the compounds. This enables us to assume the occurrence of an interaction of the Schiff base by the nitrogen atom of the azomethine group like in the

protonized. As an example we point to the visible and UV spectra for SOA and $TiCl_4 \cdot 2SOA$ (fig. 1)

The frequency, in cm^{-1} of the IR spectra are listed in table 3.

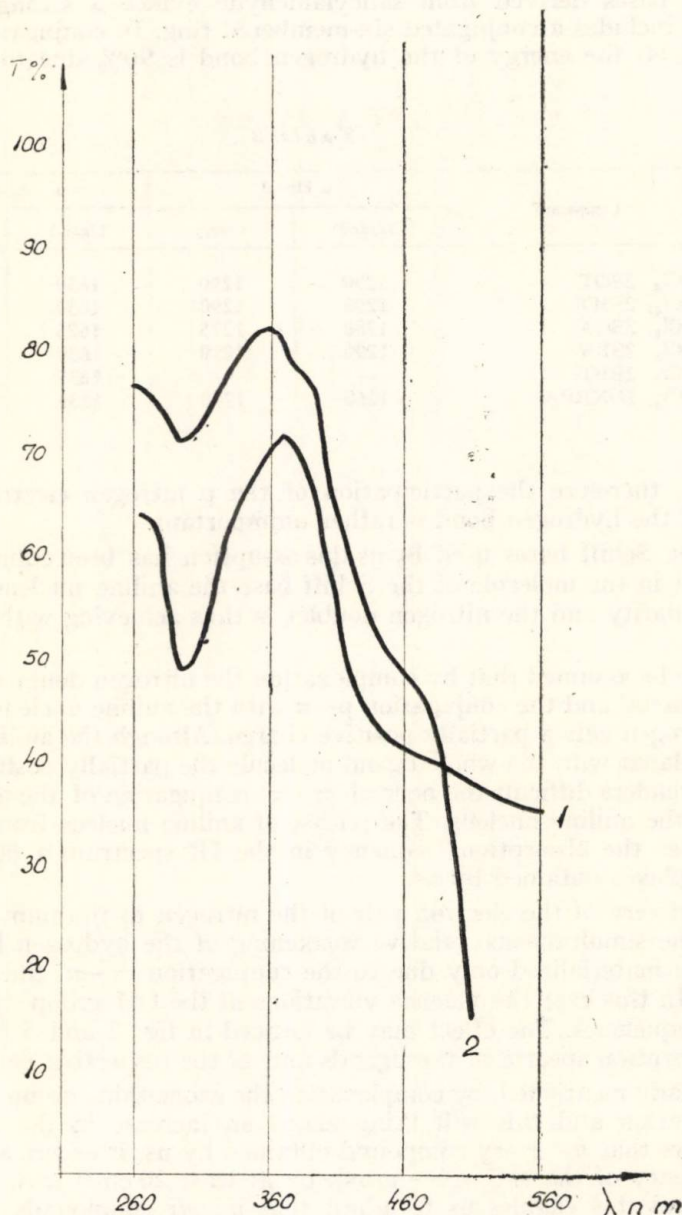


Fig. 1. UV and visible spectra for $TiCl_4 \cdot 2SOA$ (1) and SOA (2)

Within salicylidene arylamine spectra, in the 2800—3200 cm^{-1} range, it appears a broad, indistinctly outlined band, which corresponds, according to literature (3), to the valence vibrations of the OH group chelated by a strong hydrogen bond (fig. 2).

Schiff bases derived from salicylaldehyde evince a strong hydrogen bond which includes a conjugated six-membered ring. In conjugated systems of this kind (4) the energy of the hydrogen bond is 90% due to the $\pi-\pi$

Table 3

No.	Compound	$\nu \text{ Ph-O}$		$\nu \text{ -C=N-}$	
		Ligand	Comp.	Ligand	Comp.
1.	TiCl_4 , 2SOT	1290	1290	1630	1650
2.	TiCl_4 , 2SMT	1290	1290	1630	1655
3.	TiCl_4 , 2SOA	1280	1275	1625	1655
4.	TiCl_4 , 2SPA	1290	1290	1630	1650
5.	TiCl_4 , 2BPT	—	—	1635	1655
6.	TiCl_4 , 2ONBPA	1260	1270	1635	1655

conjugation; therefore the participation of the p nitrogen electrons in the obtaining of the hydrogen bond is rather unimportant.

For the Schiff bases used by us this assumption has been confirmed (5) by the fact that in the molecule of the Schiff base the aniline nucleus is driven out of coplanarity and the nitrogen doublet is thus achieving with it a $p-\pi$ conjugation.

It may be assumed that by complexation the nitrogen doublet is passed over to the metal and the conjugation $p-\pi$ with the aniline nucleus is destroyed and nitrogen gets a partially positive charge. Although the aniline nucleus becomes coplanar with the whole ligand molecule the partially positive charge of nitrogen renders difficult the normal $\pi-\pi$ conjugation of the azomethine group with the aniline nucleus. The release of aniline nucleus from conjugation (6) raises the absorption frequency in the IR spectrum a fact noticed for the complexes obtained by us.

The delivery of the electron pair of the nitrogen to titanium is accompanied by the simultaneous, relative weakening of the hydrogen bond; this bond will be materialized only due to the conjugation $\pi-\pi$ the quasi-aromatic ring. In this case the valence vibrations of the OH group appear also at higher frequencies. The effect may be noticed in fig. 2 and 3 by comparing the absorption spectra of the ligands and of the respective complexes.

As already mentioned, by complexation the azomethine group is released from conjugation and this will bring about an increase in the frequency. Table 3 shows that for every compound obtained by us, it occurs an increase in the frequency of the $-\text{C}=\text{N}-$ group by at least 20 cm^{-1} with respect to the ligand and this enables us to admit that in our compounds the Schiff base is bound to titanium by the nonparticipating doublet of the nitrogen.

The literature data (7) point, for the Ph-O group, to a characteristic band at 1285 cm^{-1} . In the spectra of the ligands containing this group we find a characteristic band, constantly found at 1290 cm^{-1} , while in the o-nitro

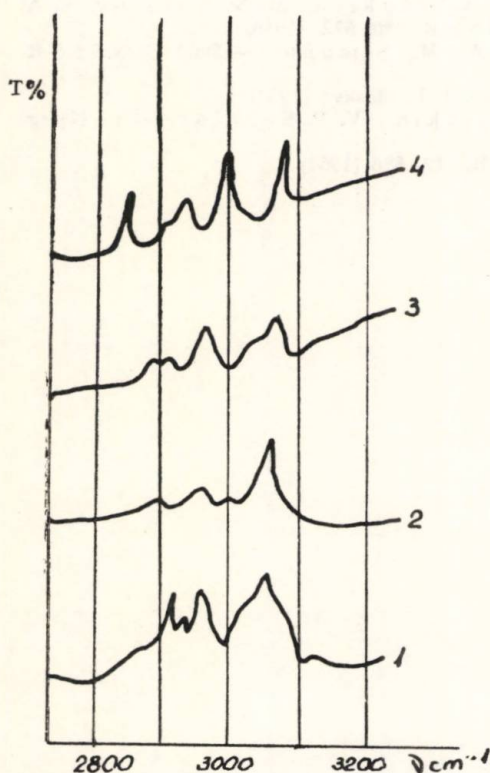


Fig. 2. IR spectra in the $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ range for salicylidene arylamines

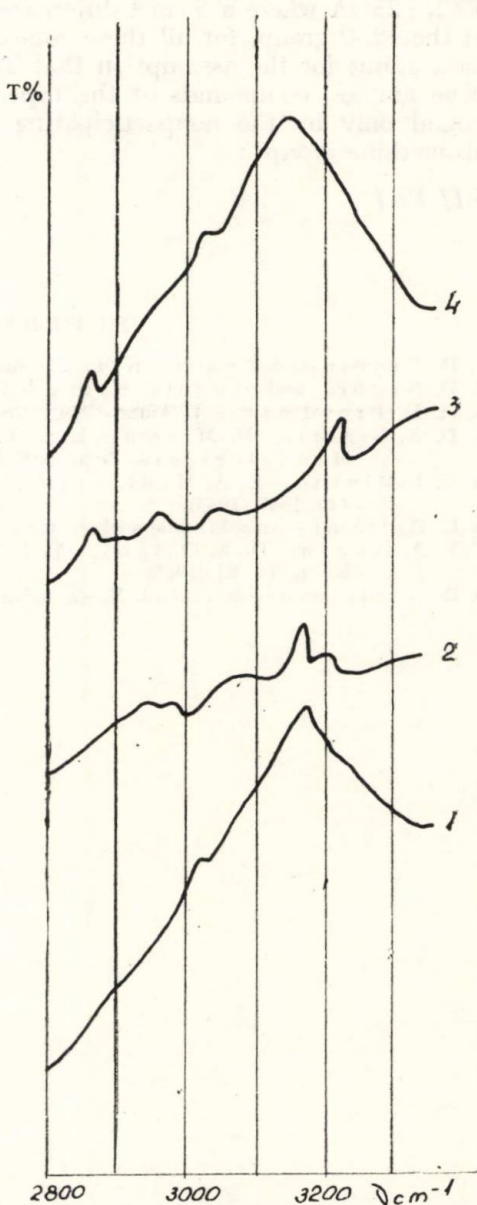


Fig. 3. IR spectra in the $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ range for complexes with salicylidene arylamines

benzylidene p-anisidine spectrum, due to the methoxy group in the aniline nucleus, this appears at 1265 cm^{-1} . Should we have obtained a Ti-O group, so had the band at 1290 cm^{-1} , for salicylidene arylamines compounds, to appear shifted to greater frequencies by about 50 cm^{-1} (8). Except for $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{SOA}$ where a 5 cm^{-1} difference appears, the frequency characteristic of the Ph-O group, for all these compounds, will not be shifted. The above data admit for the assumption that TiCl_4 is forming with aromatic salicylidene amines, compounds of the type $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{SB}$ where the Schiff base is bound only by the nonparticipating doublet of the nitrogen atom in the azomethine group.

5.II.1971

Universitatea București
Catedra de Chimie Anorganică

REFERENCES

1. D. Negoiu and Angela Kriza — *Anal. Univ. Buc.* 19. (1), 31, (1970)
2. D. Negoiu and Angela Kriza — *Anal. Univ. Buc.* (Sub tipar)
3. H. H. Freedman — *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 2900, (1961)
4. D. N. Sigorin, M. M. Semiakin, L. A. Sciukina, M. N. Kolosov, F. A. Mendeleevici — *Dokl. A.N.S.S.S.R.* 180, 672, (1956)
5. V. I. Minkin, E. A. Medianțeva, A. M. Simonov — *Dokl. A.N.S.S.S.R.* 149, 1347 (1963)
6. L. Bellami — *Infrakrasnīe spektri. molec.* — I. L. Moskva (1957)
7. V. A. Kogan, O. A. Osipov, V. I. Minkin, V. P. Sokolov — *Zh. Neorg. Khim.* 10, 83 (1965)
8. D. N. Sigorin — *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 17, 596 (1953)

CONTRIBUȚII LA CHIMIA COMPLEXILOR DE AMONIU CUATERNAR VII *

MARTA STAN, FLORICA ZĂLARU, G. S. IONESCU

Halogenomercurati (II) micști cu cifra de coordinație patru

Prezenta lucrare cuprinde contribuții la cunoașterea sărurilor de N-cetil- β -picolinii ale tetrahalogenoacizilor mercurului, corespunzând formulelor (N-cetil- β -pic) $_2$ [HgX $_3$ Y], (N-cetil- β -pic) $_2$ [HgX $_2$ Y $_2$] și (N-cetil- β -pic) $_2$ [HgX $_2$ YZ], unde X, Y, Z, reprezintă unul din halogenii Cl, Br, sau I. Pentru prima oară se semnalează un halogeno-anion complex mixt al mercurului (II) cu trei halogeni diferiți. Constituția acestor săruri a fost confirmată pe cale chimică, prin spectrele de absorbție în ultraviolet în soluție de acetonitril și prin spectrele de raze X, care au confirmat în cazul compușilor de tip nou că avem de-a face cu substanțe distincte și nu cu amestecuri.

Halogenurile complexe ale mercurului, de tipul [Hg $_m$ X $_n$] $^{-(n-2m)}$, se cunosc de foarte multă vreme. În timpul din urmă a fost mult extins studiul combinațiilor complexe ale mercurului cu liganzi micști (1—11). Obiectivele acestor cercetări o constituie sinteza și izolarea unor noi compuși, stabilirea speciei de complex care se formează, în diferite condiții, în soluție, determinarea constantei de stabilitate a diferitelor specii de complecși micști ai mercurului (II), precum și stabilirea constituției acestora.

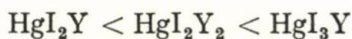
Iodobromocomplecși au fost cel mai mult studiați. Pe baza spectrelor Raman (12,13) s-a dovedit formarea sistemelor [HgI $_3$ Br] $^{2-}$, [HgI $_2$ Br $_2$] $^{2-}$ și [HgIBr $_3$] $^{2-}$. Constanta de formare a acestor compuși a fost determinată de Marcus (14) prin metoda extracției apă — benzen și de Spiro și Hume (15) prin metoda spectrului de absorbție.

Cercetările lui Agrawal și Mehrotra (4—6, 8, 9) sînt îndreptate spre studiul compușilor care se formează în soluție apoasă în sistemele HgX $_2$ —MCN—H $_2$ O și Hg(CN) $_2$ —MX—H $_2$ O (X = Cl, Br, I), Hg(CNS) $_2$ —KCN—H $_2$ O și Hg(CN) $_2$ —KCNS—H $_2$ O.

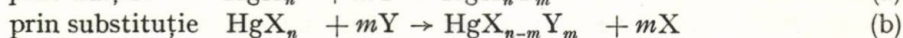
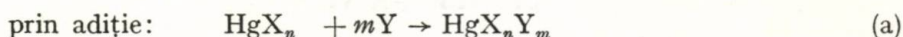
Studii recente, sistematice, asupra complecșilor micști ai Hg (II) au fost efectuate și de Maria Czakis-Sulikowska (16—18), care a cercetat spectro-

VII M. Stan și F. Zălaru, Anal. Univ. Buc., Seria St. Nat., Chimie, sub tipar. 12-III-1971

fotometric, ionoforetic și prin metoda solubilității o serie de sisteme ca $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2\text{—NaI—NaSCN—H}_2\text{O}$, $\text{HgI}_2\text{—MBr—H}_2\text{O}$ ajungînd la unele concluzii interesante privitoare la stabilitatea complexilor micști de tipul HgI_nY_m ($\text{Y} = \text{Br}$, SCN , SeCN , SO_3 , S_2O_3 , TiO) cît și la influența ligandului Y asupra proprietăților complexilor micști. Astfel, autoarea arată că stabilitatea complexilor micști crește în ordinea



și scade cu creșterea potențialului normal al ligandului Y. De asemenea se arată că, caracterul electrochimic al ligandului Y impune unul din cele două mecanisme posibile de formare ale complexilor micști ai Hg (II):



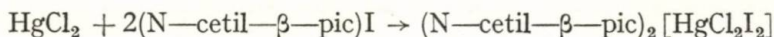
Reacția de substituție a ligandului X cu Y are loc numai cînd ligandul Y are o tendință mai mare de a forma legături covalente decît ligandul X. În caz contrar, predomină procesul de aditie. Caracterul covalent al legăturii, după Pauling [19] și Ito [20], scade cu creșterea electronegativității ligandului.

Majoritatea cercetărilor cu privire la speciile care se formează dintr-o halogenură mercurică și o halogenură metalică sau halogenura unei amine (în general de masă moleculară mică) s-au efectuat în soluție apoasă sau în mediu alcoolic. Literatura de specialitate menționează mai puțin influența solventului și a naturii cationului organic asupra speciei de complex care se formează.

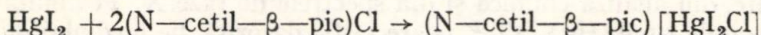
În lucrările noastre, urmărim, de mai multă vreme, obținerea halogenomercuratilor unor cationi organici de masă moleculară mare, în solvenți neapoși. În ultima notă [21] sînt descriși o serie de trihalogenomercurati (II) micști de N-cetil- β -picolinu, preparați în mediu etanolic.

În continuare am căutat să obținem și să caracterizăm heterohalogenomercuratii de N-cetil- β -picolinu cu numărul de coordinație patru. Încercările de a-i obține în mediu alcoolic, din cantitățile stoechiometrice de halogenură de mercur și o halogenură de N-cetil- β -picolinu, similar cu obținerea trihalogenomercuratilor, nu au dus la rezultat decît în unele cazuri ce vor fi semnalate mai jos. S-a confirmat din nou [22] că mediul etanolic favorizează formarea trihalogenomercuratilor, fie simpli fie micști. În etanol s-au înregistrat și unele reacții de substituție de tipul (b). Astfel, în interacția dintre un mol HgCl_2 și 2 moli (N-cetil- β -picolinu)Br rezultă dibromomonocloromercurat (II). Are loc înlocuirea unui atom de clor cu un atom de brom, conform schemei: $\text{HgCl}_2 + 2(\text{N-cetil-}\beta\text{-pic})\text{Br} \rightarrow (\text{N-cetil-}\beta\text{-pic})[\text{HgBrCl}_2] + (\text{N-cetil-}\beta\text{-pic})\text{Cl}$ Comportarea dovedește caracterul mai covalent al legăturii Hg—Br decît al legăturii Hg—Cl, în conformitate cu datele din literatură [19, 20].

Ne-am fi așteptat ca și în interacția dintre HgCl_2 și (N-cetil- β -pic)I să se producă aceiași înlocuire. Analiza compusului rezultat ne-a condus însă la concluzia că în acest caz are loc numai o reacție de tipul (a), conform schemei:



În schimb, în reacția dintre HgI_2 și $(\text{N-cetil}-\beta\text{-pic})\text{Cl}$, nu se adăunează în mediu etanolic decât un singur ion de clor:



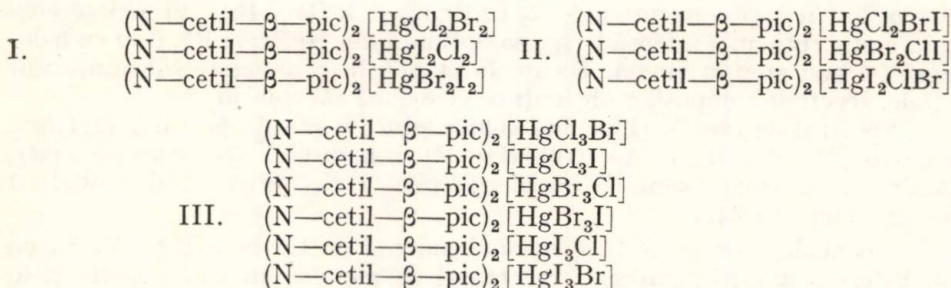
Reacția decurge în mod similar între HgBr_2 și $(\text{N-cetil}-\beta\text{-pic})\text{Cl}$, conducând la formarea compusului $(\text{N-cetil}-\beta\text{-pic}) [\text{HgBr}_2\text{Cl}]$.

Aceste comportări, dovedesc că legăturile $\text{Br}-\text{Hg}-\text{Br}$ și $\text{I}-\text{Hg}-\text{I}$ sînt deosebit de stabile, întărind astfel afirmațiile lui Pauling [19] și Ito [20] referitoare la creșterea caracterului covalent al legăturii cu scăderea electro-negativității ligandului.

Compusul care poate fi obținut în etanol și recristalizat din acest solvent este dibromodiodomercuratul de $\text{N-cetil}-\beta\text{-picolinu}$, care se formează atît prin interacția dintre 1 mol HgBr_2 și 2 moli $(\text{N-cetil}-\beta\text{-pic})\text{I}$, cît și prin interacția dintre 1 mol HgI_2 și 2 moli de bromură de $\text{N-cetil}-\beta\text{-picolinu}$.

Se știe că repulsiile mutuale ligand — ligand sînt cu atît mai mari cu cît ionii sau moleculele care funcționează ca liganzi sînt mai mari, de ex.: $\text{I} > \text{Br} > \text{CN} > \text{SCN} > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$. Repulsiile mari duc la structuri tetraedrice, repulsiile mici duc la structuri octaedrice sau pătrate. Aceasta ar explica faptul că, în cazul halogenomercuratilor studiați de noi, iodocomplecșii sau iododibromocomplecșii formează mai ușor compuși cu cifra de coordinație patru, cu structura tetraedrică. Cloro- și bromoclorocomplecșii formează mai ușor compuși de tipul HgX_3 , în care nu este exclusă o înconjurare octaedrică, dată fiind tendința halogenilor și în special a clorului de a forma legături în punte.

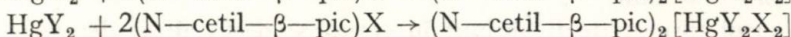
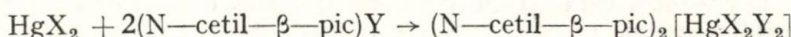
Pentru prepararea tetrahalogenomercuratilor (II) micști de $\text{N-cetil}-\beta\text{-picolinu}$, am ales ca mediu de reacție acetonitrilul. Menționăm că acest solvent a fost relativ puțin folosit [23] în studiul condițiilor de formare a complecșilor de mercur. În mediu de acetonitril au putut fi sintetizați următorii compuși:



Compuși de tipul I și III sînt cunoscuți în literatură. În schimb compuși, de tipul II, cu trei liganzi diferiți, nu sînt menționați. Numai în lucrarea lui Agrawal și Tripathi [10] se indică compusul monomer $\text{Na}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{CNS} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ în care, prin spectrele ir, s-a pus în evidență că molecula de H_2O este coordonată, existînd astfel în anionul complex trei liganzi diferiți.

Sigur că individualitatea compușilor II necesită confirmări ulterioare. Pentru moment compoziția acestora a fost dedusă din sinteza lor pe două căi diferite, din analiza chimică și din spectrele de raze X. Posibilitatea de a izola un ion de tipul $[\text{HgX}_2\text{YZ}]^{2-}$ poate să fie datorită, fie mediului de reacție, fie cationului din sfera externă, care așa cum arată M. Czakis-Sulikowska [17] influențează stabilitatea complexului format.

Fiecare dintre compușii $\text{R}_2[\text{HgX}_2\text{Y}_2]$ (I) ($\text{R} = \text{N} - \text{cetil} - \beta - \text{pico-}$ liniu) au fost sintetizați în acetonitril pe două căi:

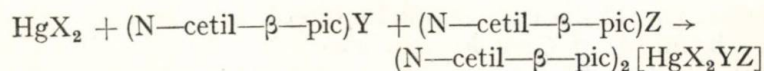


După Wells [24] și Fulda [25] în interacția $\text{HgX}_2 + 2\text{Y}^-$ se formează pe lângă ionul mixt $[\text{HgX}_2\text{Y}_2]^{2-}$ și mici cantități de $[\text{HgX}_4]^{2-}$ și $[\text{HgY}_4]^{2-}$. Formarea a doi ioni independenți în loc de unul mixt are loc cu atât mai ușor, cu cât este mai greu halogenul de la amină. De ex. reacția $\text{HgI}_2 + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{HgI}_2\text{Br}_2]^{2-}$ conduce în principal la ionul mixt, pe când reacția $\text{HgBr}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons [\text{HgBr}_2\text{I}_2]^{2-}$ nu este așa de netă, deoarece favorizează formarea a doi ioni complecși simpli. Această comportare s-a verificat și în cazul compușilor sintetizați de noi, atât din analiza chimică cât și din studiul spectrelor în ultraviolet, care sînt redată în Fig. 1 și 2. În aceste figuri compușii s-au notat $\text{R}_2[\text{HgX}_2\text{Y}_2]$ sau $\text{R}_2[\text{HgY}_2\text{X}_2]$ după cum s-au obținut din reacția $\text{HgX}_2 + 2\text{RY}$ sau $\text{HgY}_2 + 2\text{RX}$. Se observă că spectrele în acetonitril (Fig. 1) a diclorodibromomercuratilor obținuți pe cele două căi se suprapun. În schimb compusul $\text{R}_2[\text{HgCl}_2\text{I}_2]$ obținut din HgCl_2 și $(\text{N} - \text{cetil} - \beta - \text{pic})\text{I}$ are maximele de absorbție de la $\lambda = 304\text{m}\mu$ și $\lambda = 264\text{m}\mu$ mult mai intense decît compusul obținut din HgI_2 și $(\text{N} - \text{cetil} - \beta - \text{pic})\text{Cl}$. Aceasta s-ar putea explica admițînd că primul este mai puțin unitar și conține specia $[\text{HgI}_4]^{2-}$, care absoarbe mai intens la aceste lungimi de undă.

Deosebiri similare se observă și la spectrele (Fig. 2) în acetonitril a compușilor, notați convențional, $\text{R}_2[\text{HgBr}_2\text{I}_2]$ și $\text{R}_2[\text{HgI}_2\text{Br}_2]$. Și aici se constată o absorbție mai intensă la specia obținută din HgBr_2 și RI , deci cu halogenul cel mai greu la amină. Totuși, în etanol, în care aceste substanțe sînt stabile, spectrele compușilor obținuți pe cele două căi coincid.

Spectrul de raze X (Fig. 3) a compusului $(\text{N} - \text{cetil} - \beta - \text{pic})_2[\text{HgI}_2\text{Br}_2]$ este complet diferit de spectrul (Fig. 4) compusului $(\text{N} - \text{cetil} - \beta - \text{pic})_2[\text{HgBr}_4]$ și al compusului $(\text{N} - \text{cetil} - \beta - \text{pic})_2[\text{HgI}_4]$ (Fig. 5), dovedind că este un compus unitar.

Tetrahalogenomercuratii conținînd anionul de tip nou $[\text{HgX}_2\text{YZ}]^{2-}$, cu trei halogeni diferiți coordinați la atomul de mercur, au fost sintetizați în acetonitril printr-o reacție de forma generală:



Pentru confirmarea existenței anionului, s-a realizat sinteza și plecînd de la trihalogenomercurati micști cu o halogenură de $\text{N} - \text{cetil} - \beta - \text{picolinu}$,

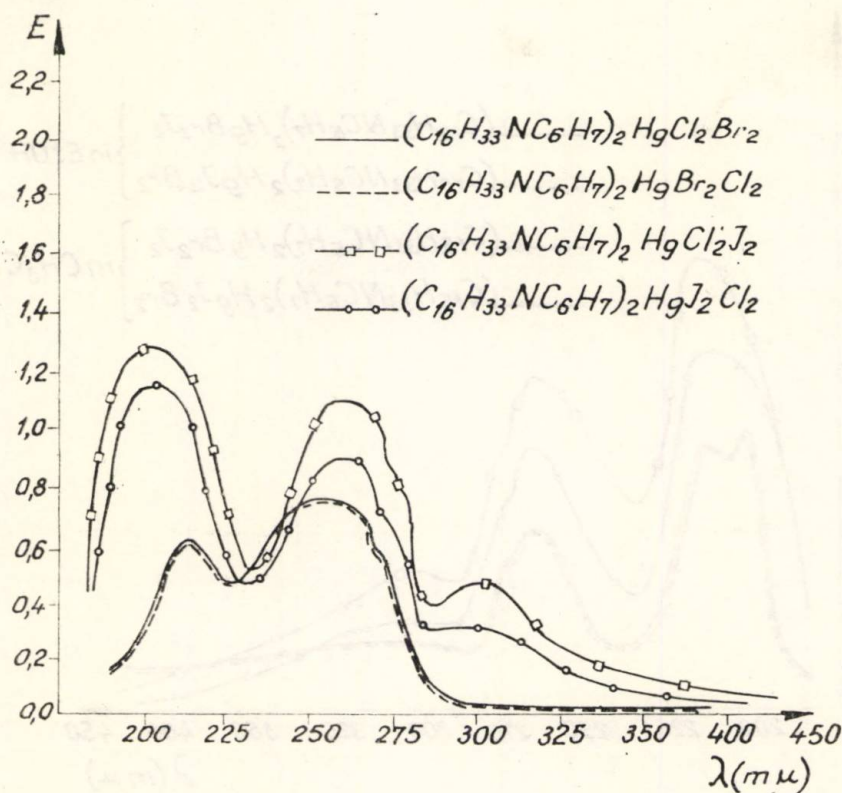
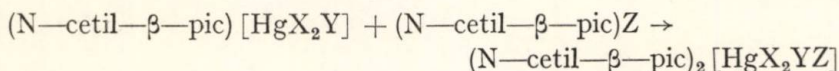


Fig. 1. Spectrele de absorbție în uv ale compuşilor $R_2[HgX_2Y_2]$ în soluție de acetonitril.

introducând încă un halogen în sfera internă a complexului, conform schemei:



Analizele chimice corespund perfect formulelor atribuite. Prin recristalizare din acetonitril au loc însă modificări în compoziția acestor substanțe.

Ne-am gândit că speciile de tipul $[HgX_2YZ]^{2-}$ ar putea fi un amestec echimolecular a celor două specii cunoscute $[HgX_2Y_2]^{2-}$ și $[HgX_2Z_2]^{2-}$. Pentru a elucida această dilemă am recurs la spectrele de raze X. În Fig. 6 este redat spectrul compusului presupus $(N\text{—cetil—}\beta\text{—pic})_2 [HgCl_2BrI]$, iar în Fig. 7 spectrul de raze X al unui amestec echimolecular de $(N\text{—cetil—}\beta\text{—pic})_2 [HgCl_2Br_2]$ și $(N\text{—cetil—}\beta\text{—pic})_2 [HgCl_2I_2]$. Există unele deosebiri în numărul și pozițiile liniilor, dar nu suficient de concludente pentru a trage concluzia că avem de-a face cu substanțe distincte.

Diagrama Debye-Scherrer a compusului $(N\text{—cetil—}\beta\text{—pic})_2 [HgBr_2ClI]$, (Fig. 8) este însă net diferită de a amestecului echimolecular (Fig. 9) de $(N\text{—cetil—}\beta\text{—pic})_2 [HgBr_2Cl_2]$ și $(N\text{—cetil—}\beta\text{—pic})_2 [HgBr_2I_2]$. Deosebiri

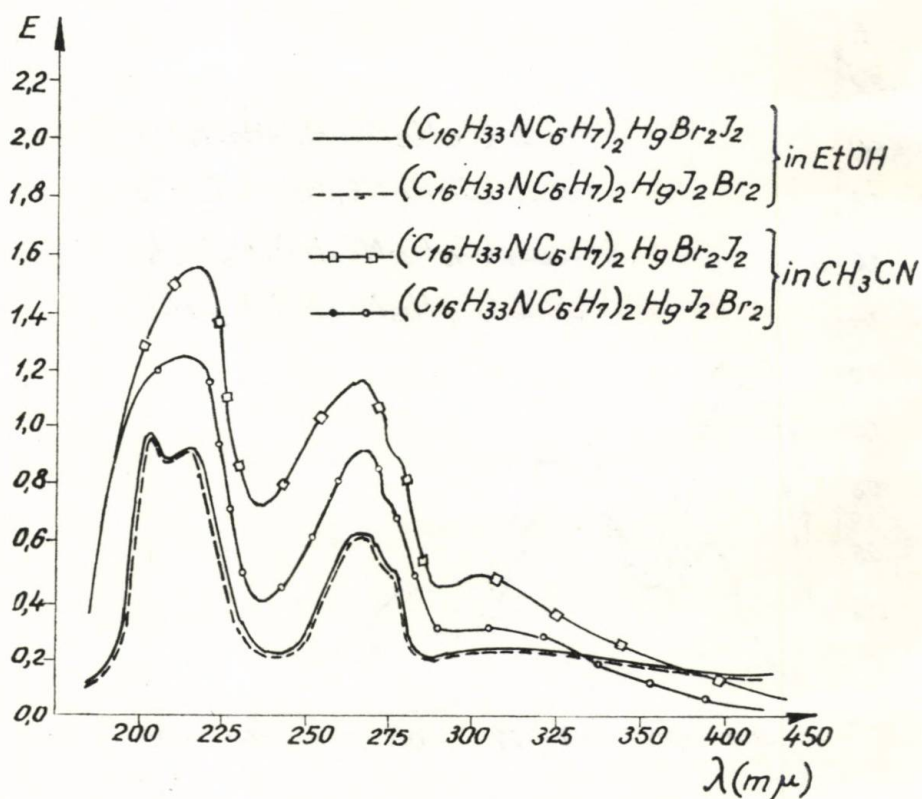


Fig. 2. Spectrele de absorbție în uv ale compușilor $R_2[HgX_2Y_2]$ în soluție etanolică și în soluție de acetonitril

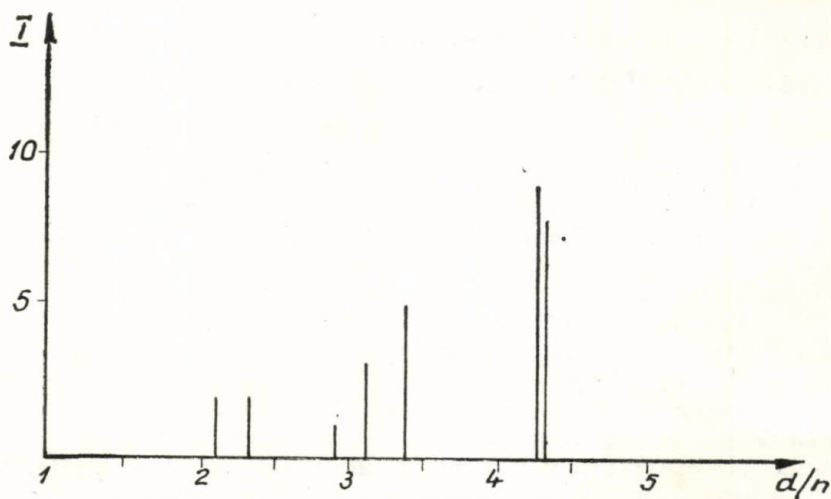


Fig. 3. Diagrama Debye-Scherrer a compusului $(C_{16}H_{33}NC_7H_7)_2[HgI_2Br_2]$

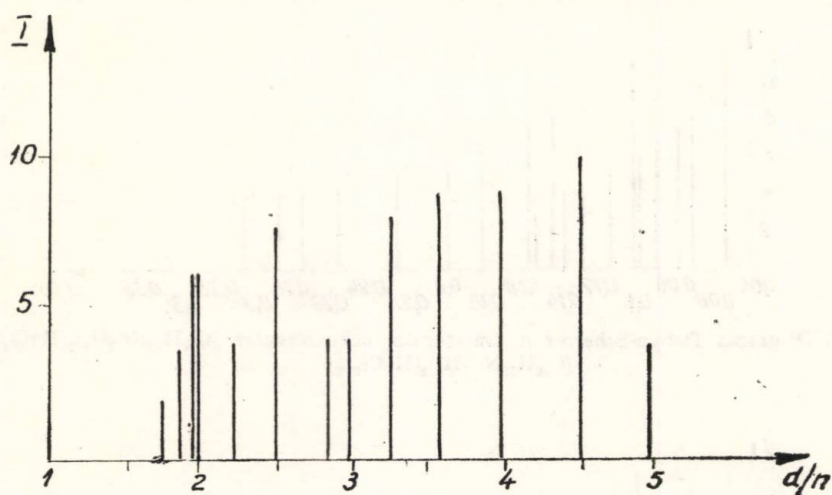


Fig. 4. Diagrama Debye-Scherrer a compusului $(C_{16}H_{33}NC_7H_7)_2[HgBr_4]$

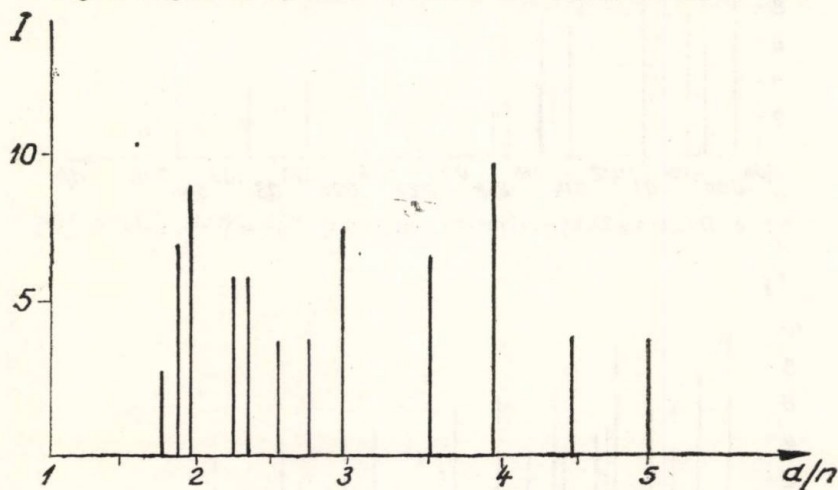


Fig. 5. Diagrama Debye-Scherrer a compusului $(C_{16}H_{33}NC_7H_7)_2[HgI_4]$

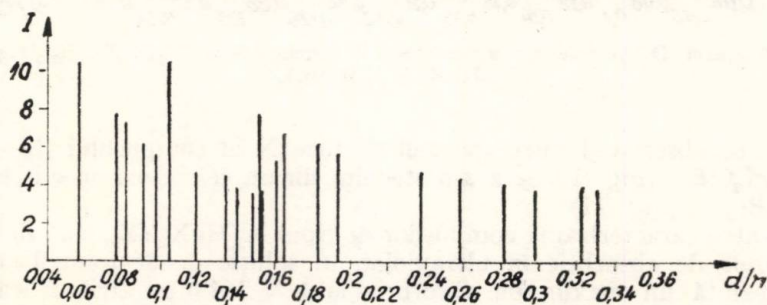


Fig. 6. Diagrama Debye-Scherrer a compusului $(C_{16}H_{33}NC_7H_7)_2[HgCl_2BrI]$

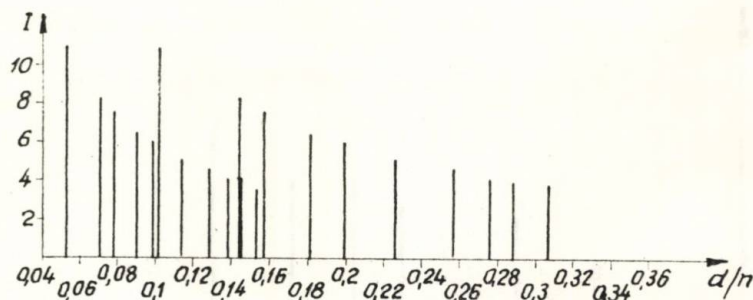


Fig. 7. Diagrama Debye-Scherrer a amestecului echimolecular $(C_{16}H_{33}NC_7H_7)_2[HgCl_2Br_2]$ și $(C_{16}H_{33}NC_7H_7)_2[HgCl_2I_2]$

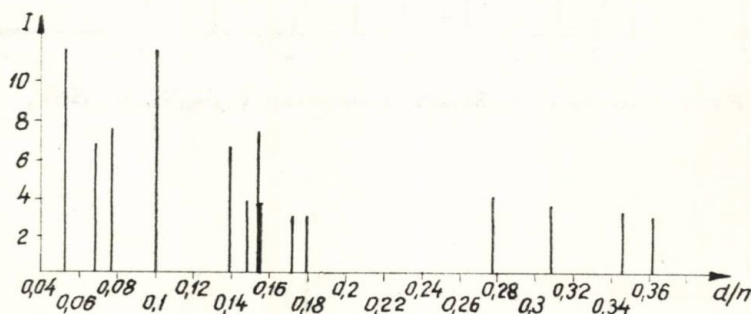


Fig. 8. Diagrama Debye-Scherrer a compusului $(C_{16}H_{33}NC_7H_7)_2[HgBr_2ClBr]$

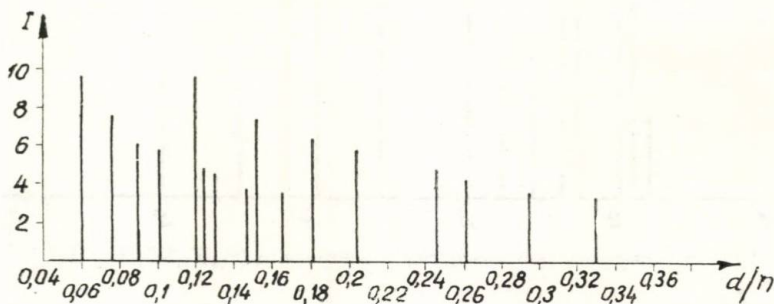


Fig. 9. Diagrama Debye-Scherrer a amestecului echimolecular $(C_{16}H_{33}NC_7H_7)_2[HgBr_2Cl_2]$ și $(C_{16}H_{33}NC_7H_7)_2[HgBr_2I_2]$

esențiale se observă și între spectrul de raze X al compusului $(N\text{—cetil—}\beta\text{pic})_2[HgI_2ClBr]$ (Fig. 10) și a amestecului dintre cele două specii $[HgI_2Cl]^{2-}$ și $[HgI_2Br_2]^{2-}$, (Fig. 11)

Pentru caracterizarea compușilor de tipul $R_2[HgX_2YZ]$, s-au determinat și spectrele de absorbție în ultraviolet, în soluție de acetonitril (Fig. 12). Toți prezintă un maxim de absorbție la $\lambda = 264\text{ m}\mu$, atribuit cationului organic, și cite o bandă largă, cu umăr sau despicată, în domeniul lungimilor

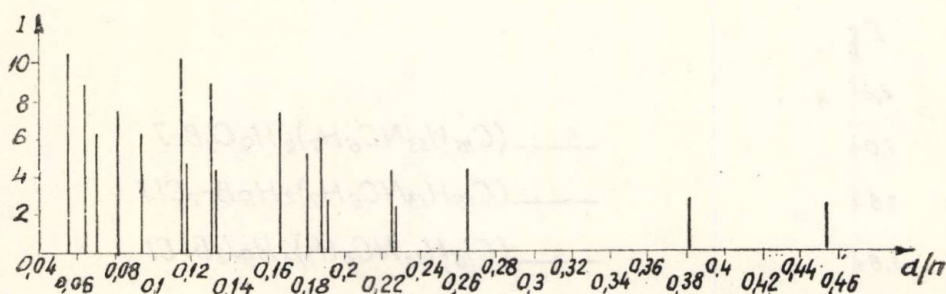


Fig. 10. Diagrama Debye-Scherrer a compusului $(C_{16}H_{33}NC_7H_7)_2[HgI_2ClBr]$

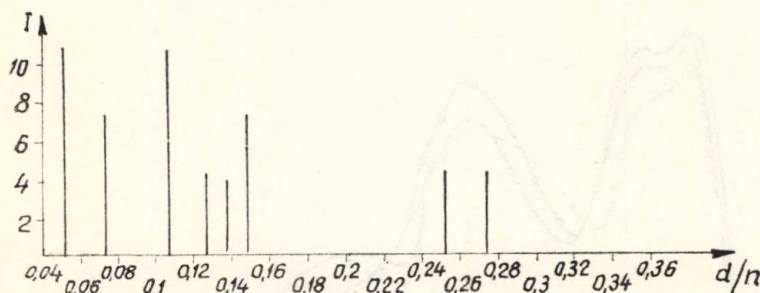
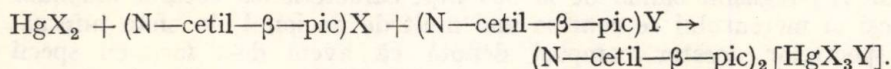


Fig. 11. Diagrama Debye-Scherrer a amestecului echimolecular $(C_{16}H_{33}NC_7H_7)_2[HgI_2Cl_2]$ și $(C_{16}H_{33}NC_7H_7)_2[HgI_2Br_2]$

de undă mai mici ($\lambda = 198 - 212 \text{ m}\mu$) datorit anionului complex. La diiodo-bromocloromercurat (II), mai apare o bandă largă mai puțin intensă, la $\lambda = 300 \text{ m}\mu$. Această bandă, caracteristică anionilor $[HgI_3]$ și $[HgI_4]^{2-}$ apare la toți halogenomercuratii micști care conțin doi ioni de iod în anionul complex:

Compușii de tipul $R_2[HgX_3Y]$ ($R = N\text{—cetil—}\beta\text{—picolinu}$) s-au obținut tot în mediul de acetonitril printr-o reacție de adiție de următorul tip:



Toți compușii au fost purificați prin recristalizări din acetonitril și caracterizați apoi prin spectrele de absorbție în ultraviolet, determinate în soluție de acetonitril. Și la acești compuși se regăsește banda de la $264 \text{ m}\mu$ atribuită cationului (Fig. 13,14) cu excepția compușilor $R_2[HgCl_3X]$ ($X = Br, I$) la care are loc o deplasare a benzii de la $264 \text{ m}\mu$ la $242 \text{ m}\mu$ (Fig. 14), menținându-se doar ca un umăr slab schițat la $264 \text{ m}\mu$. Deplasări similare s-au înregistrat și la trihalogenomercuratii (II) micști studiați anterior [21], pe care le-am atribuit unei interacții cu solventul.

Remarcabil este faptul că la compușii $R_2[HgX_3Y]$ dispăre banda de la $200 \text{ m}\mu$, întâlnită la toți heterohalogenomercuratii (II) studiați de noi, în schimb apare o bandă, bine rezolvată, la $223 \text{ m}\mu$, neîntâlnită la compușii

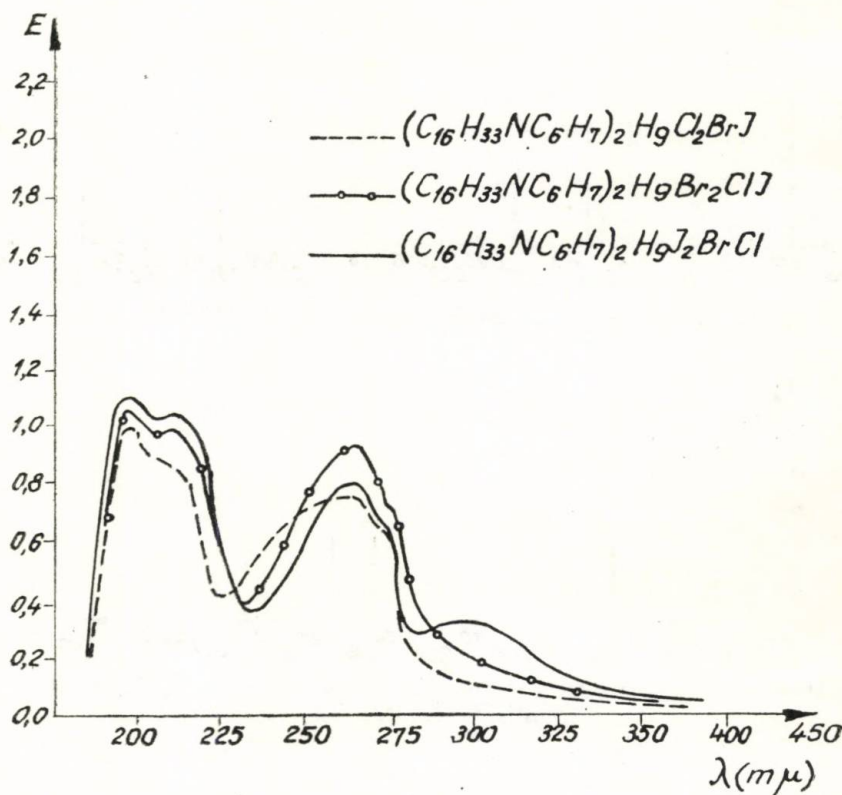


Fig. 12. Spectrele de absorbție în uv ale compuşilor $R_2[HgX_2YZ]$ în soluție de acetonitril

anterior studiați. Numai la compuşii $R_2[HgCl_3X]$ ($X = Br, I$) această bandă este doar schițată sub forma unui umăr. La compuşii de tipul $R_2[HgI_3X]$ ($X = Cl, Br$) regăsim banda de la $304\text{ m}\mu$, caracteristică tuturor anionilor complecși ai mercurului ce conține mai mult de un ion I^- în sfera internă. Alura spectrelor acestor compuşii denotă că avem de-a face cu specii definite, în acord cu afirmația [18] că specia $[HgX_3Y]^2$ prezintă cea mai mare stabilitate.

Partea experimentală

Pentru obținerea noilor compuşii s-au utilizat halogenuri de mercur (II) p.a., Merk, și halogenuri de N—cetil— β —picolinii sintetizate conform indicațiilor date de E. Angelescu și colaboratori [26]. Mercurul s-a determinat sub formă de $[Cuen_2][HgI_4]$ [27]. După dezagregarea substanțelor cu o soluție de KOH 20%, s-au determinat în filtrat halogenii totali prin metoda Volhard, exprimându-se prin numărul de echivalenți-gram de halogeni la %. Pentru unii compuşii s-a determinat fiecare halogen prin metoda Bekk [28].

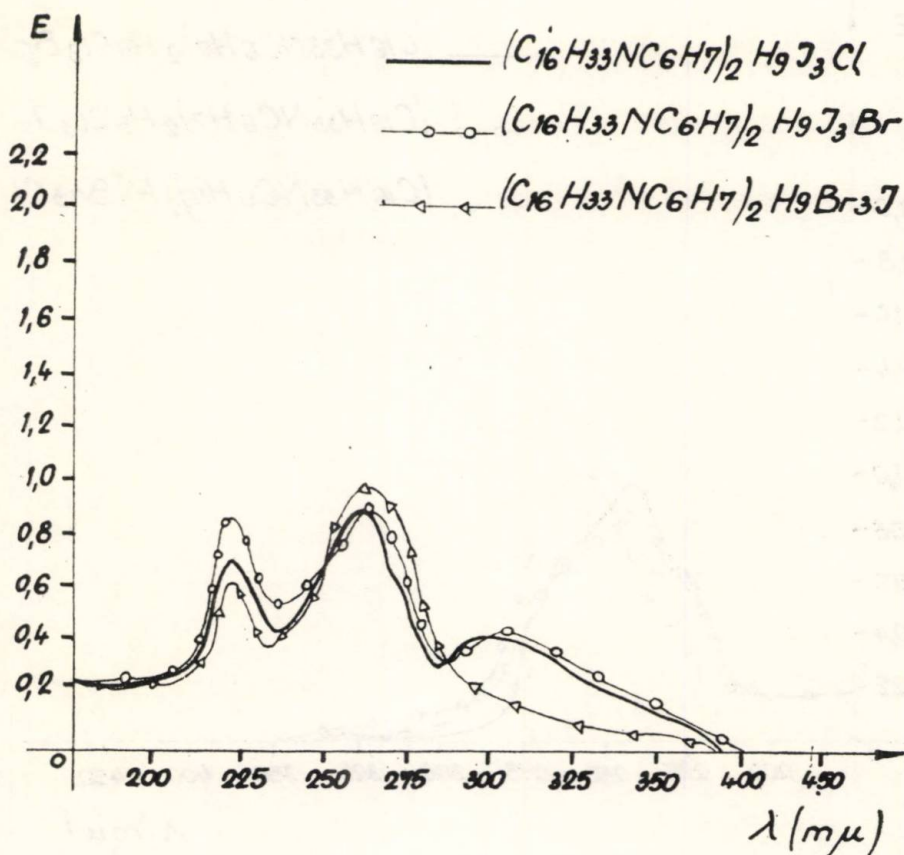


Fig. 13—14. Spectrele de absorbție în uv ale compuşilor $R_2[HgX_3Y]$

Spectrele de absorbție în ultraviolet au fost determinate cu un spectrofotometru Unicam SP 800, în intervalul 200—400 m, folosind soluțiile în acetonitril ale compuşilor respectivi, de concentrație aprox. 10^{-4} M.

Spectrele de difracție cu raze X au fost efectuate folosind radiațiile $Cu_{K\alpha}$, filtrate prin filtre de nichel și fier și expuse timp îndelungat, deoarece substanțele prezintă o slabă putere de împrăștiere a razelor X.

1. Diclorodibromomercuratul (II) de N-cetil- β -picoliniiu

a) Se amestecă intim 0,54 g $HgCl_2$ (0,002 moli) cu 1,75 g (N—cetil- β -picoliniiu)Br (cca 0,004 moli). Se obține o pastă albă care se dizolvă, la cald, în acetonitril, adăugat, sub continuă agitare, picătură cu picătură. Prin răcire (amestec gheață și sare) apare un precipitat alb cristalin care se filtrează sub presiune scăzută. Se recrystalizează din acetonitril. P.T. = 67 — 69°C.

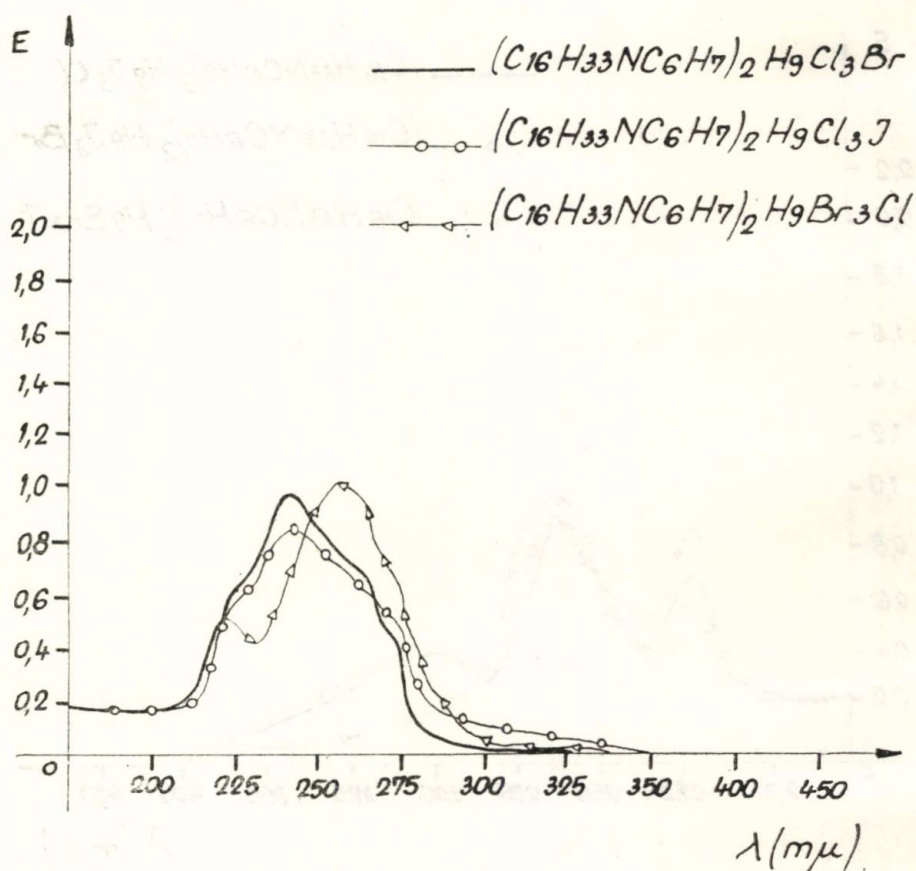


Fig. 14

b) Compusul se poate obține și pornind de la 0,7 g HgBr_2 (0,002 moli) și 1,85 g (N—cetil— β —picolinu)Cl, urmînd aceeași cale de sinteză.

Analiza pentru $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_6\text{H}_7)_2[\text{HgCl}_2\text{Br}_2]$:

Calculat $\text{Hg} = 18,30\%$ Echival-g halogeni totali = 0,374%

Găsit $\text{Hg} = 18,33\%$ Echival-g halogeni totali = 0,375%

2. Diiododicloromercuratul (II) de N-cetil- β -picolinu

a) Se amestecă intim 0,9 g HgI_2 (0,002 moli) cu 1,4 g (N—cetil— β —picolinu)Cl (0,004 moli). Pasta albă obținută se dizolvă în 20 ml acetonitril, la cald. Din soluția răcită separă produsul sub formă de cristale albe, fine. Se recrystalizează din acetonitril. P.t = 62—63,5°C.

b) Compusul se obține și din HgCl_2 cu (N—cetil— β —picolinu)I luate în cantități stoechiometrice, urmînd aceeași cale de sinteză.

Analiza pentru $(C_{16}H_{33}NC_6H_7)_2 [HgI_2Cl_2]$:

Calculat Hg = 17,28%, Echival-g halogeni totali = 0,344%
 Găsit Hg = 17,43%, Echival-g halogeni totali = 0,346%

3. *Dibromodiodomercuratul (II) de N-cetil-β-picoliniu.*

a) Se dizolvă la cald 0,7 g $HgBr_2$ (0,002 moli) în 25 ml etanol și se adaugă la o soluție ce conține 2 g (N—cetil—β—picolinu)I (cca 0,004 moli dizolvată în 20 ml etanol. Prin răcire (amestec gheață și sare) apare un precipitat alb cristalin. Se recrystalizează din etanol. P t = 56—58°C

b) Cantitățile stoechiometrice de $HgBr_2$ și (N—cetil—β—picolinu)I se amestecă intim. Se obține o pastă albă care se dizolvă în 25 ml acetonitril adăugat sub continuă agitare, picătură cu picătură, la cald. Se recrystalizează din acetonitril. Se obține același compus pornind de la cantitățile stoechiometrice de HgI_2 și (N—cetil—β—picolinu)Br.

Analiza pentru $(C_{16}H_{33}NC_6H_7)_2 [HgBr_2I_2]$:

Calculat Hg = 16,05% Echival-g halogeni totali = 0,320%
 Găsit Hg = 16,04% Echival-g halogeni totali = 0,323%

4. *Diclorobromodiodomercuratul (II) de N-cetil-β-picoliniu.* Se amestecă intim 0,27 g $HgCl_2$ (0,001 moli) cu 0,397 g (N—cetil—β—picolinu)Br (0,001 moli) și 0,444 g (N—cetil—β—picolinu)I (0,001 moli). Se obține o pastă albă care se dizolvă la cald, în acetonitril, adăugat sub continuă agitare picătură cu picătură. Prin răcire (amestec gheață și sare) apare un precipitat alb cristalin. P.t. = 62—65,5°C

Analiza pentru $(C_{16}H_{33}NC_6H_7)_2 [HgCl_2BrI]$:

Calculat Hg = 18,01%; Cl = 6,36%; Br = 7,18%; I = 11,39%
 Găsit Hg = 18,32%; Cl = 6,70%; Br = 6,49%; I = 10,75%

5. *Dibromoclorodiodomercuratul (II) de N-cetil-β-picoliniu.* Se amestecă intim 0,36 g $HgBr_2$ (0,001 moli) cu 0,35 g (N—cetil—β—picolinu)Cl (0,001 moli) și 0,44 g (N—cetil—β—picolinu)I (0,001 moli). Pasta albă obținută se dizolvă în acetonitril la cald. Prin răcire apare un precipitat alb fin cristalin. P.t. = 60—62°C.

Analiza pentru $(C_{16}H_{33}NC_6H_7)_2 [HgBr_2ClI]$:

Calculat Hg = 17,31%; Cl = 3,06%; Br = 13,79%; I = 10,95%
 Găsit Hg = 17,42%; Cl = 3,41%; Br = 14,12%; I = 11,35%

6. *Diiodoclorobromomercuratul (II) de N-cetil-β-picoliniu.* Se amestecă intim 0,45 g HgI_2 (0,001 moli) cu 0,35 g (N—cetil—β—picolinu)Cl (0,001 moli) și 0,397 g (N—cetil—β—picolinu)Br (0,001 moli). Se obține o pastă albă care se dizolvă la cald, în acetonitril. Prin răcire (amestec gheață și sare) se pară un precipitat alb — gălbui fin cristalin. P.t. = 60—61°C

Analiza pentru $(C_{16}H_{33}NC_7H_7)_2 HgI_2ClBr$:

Caclulat Hg = 16,63%; Cl = 2,83%; Br = 6,69%; I = 20,58%
 Găsit Hg = 16,80%; Cl = 2,75%; Br = 6,23%; I = 21,04%

Tetrahalogenomercuratii (II) micști de N-cetil-β-picoliniu de tipul $R_2[HgX_3Y]$ s-au preparat toți, în același mod, dintr-o halogenură de mercur (II), halogenura de N-cetil-β-picoliniu cu același halogen ca al sării de mercur și o halogenură de N-cetil-β-picoliniu avînd un halogen diferit de al sării de mercur, luate toate trei în raport molar. Cantitățile stoichiometrice de HgX_2 , (N-cetil-β-pic)X și (N-cetil-β-pic)Y se amestecă intim. Pasta albă obținută se dizolvă, la cald, în acetonitril. Prin răcire în gheață separă un produs cristalin, care se filtrează la presiune scăzută și se usucă la temperatura camerei. Substanțele s-au purificat prin recristalizare din acetonitril.

7. *Triclorobromomercuratul (II) de N-cetil-β-picoliniu* P.t. = 70—71°C

Analiza pentru $(C_{16}H_{33}NC_6H_7)_2 [HgCl_3Br]$

Calculat Hg = 19,88%; Cl = 10,53%; Br = 7,92%

Găsit Hg = 19,82%; Cl = 10,13%; Br = 7,33%

8. *Tricloriodomercuratul (II) de N-cetil-β-picoliniu* P.t. = 65—66°C

Analiza pentru $(C_{16}H_{33}NC_6H_7)_2 [HgCl_3I]$

Calculat Hg = 18,99%; Cl = 10,07%; I = 12,02%

Găsit Hg = 18,45%; Cl = 9,71%; I = 12,44%

9. *Tribromocloromercuratul (II) de N-cetil-β-picoliniu* P.t. = 59—60°C

Analiza pentru $(C_{16}H_{33}NC_6H_7)_2 [HgBr_3Cl]$

Calculat Hg = 18,04%; Cl = 3,19%; Br = 21,56%

Găsit Hg = 18,08%; Cl = 2,87%; Br = 21,30%

10. *Tribromiodomercuratul (II) de N-cetil-β-picoliniu* P.t. = 51—52°C

Analiza pentru $(C_{16}H_{33}NC_6H_7)_2 [HgBr_3I]$

Calculat Hg = 16,67%; Br = 19,93%; I = 10,55%

Găsit Hg = 16,55%; Br = 19,61%; I = 10,32%

11. *Triiodocloromercuratul (II) de N-cetil-β-picoliniu* P.t. = 50—51°C

Analiza pentru $(C_{16}H_{33}NC_6H_7)_2 [HgI_3Cl]$

Calculat Hg = 15,64%; Cl = 2,83%; I = 30,38%

Găsit Hg = 15,31%; Cl = 2,41%; I = 30,15%

12. *Triiodobromomercuratul (II) de N-cetil-β-picoliniu* P.t. = 49—50°C

Analiza pentru $(C_{16}H_{33}NC_6H_7)_2 [HgI_3Br]$

Calculat Hg = 15,46%; Br = 6,16%; I = 29,35%

Găsit Hg = 15,40%; Br = 5,75%; I = 29,75%

БИБЛИОГРАФИЕ

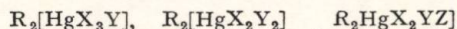
1. M. Straumanis și A. Cirulis, Z. anorg. Chem., 234, 17 (1937).
2. F. Bourion și E. Ronyer, Ann. Chem., 70, 263 (1928).
3. G. Deniges, Compt. rend., 273, 604 (1941).
4. A. K. Agrawal și R. C. Mehrotra, Z. anorg. allg. Chem., 297, 65 (1958).
5. A. K. Agrawal și R. C. Mehrotra, Z. anorg. allg. Chem., 312, 230 (1961).
6. A. K. Agrawal și R. C. Mehrotra, Z. anorg. allg. Chem., 317, 343 (1962).
7. R. A. Penneman și L. H. Jones, J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 19 (1961).
8. A. K. Agrawal și R. C. Mehrotra, J. prakt. Chem., 20 (5—6), 291 (1963).
9. A. K. Agrawal și R. C. Mehrotra, Z. anorg. allg. Chem., 336, 66 (1965).
10. A. K. Agrawal și B. N. Tripathi, J. prakt. Chem., 38 (3—4), 119 (1968).
11. R. P. J. Cooney și J. R. Hall, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1679 (1966).
12. J. A. Rolffe, D. E. Sheppard și L. A. Woodward, Trans Faraday Soc., 50, 1275 (1954).
13. M. L. Delwaulle, Bull. Soc. chim. France, 1294 (1955).
14. J. Marcus, Acta Chem. Scand., 11, 811 (1957).
15. T. G. Spiro, D. N. Hume, Inorg. Chem., 2, 340 (1963).
16. D. M. Czakis—Sulikowska, Roczniki Chem., 38 (10), 1435 (1964).
17. D. M. Czakis—Sulikowska, Roczniki Chem., 40 (4), 521 (1966).
18. D. M. Czakis—Sulikowska, Roczniki Chem., 4 (11/12), 1821 (1966).
19. L. Pauling, J. Chem. Soc., 1461, (1948).
20. K. Ito, Naturwis., 4, 445 (1959).
21. Marta Stan și Florica Zălaru, Anal. Univ. Buc. seria St. Nat. Chimie — XIX (2), 40, (1970).
22. Marta Stan și Dumitra Văcărescu, Anal. Univ. Buc. Seria St. Nat. Chimie 2, 15 (1968).
23. G. Ellendt și K. Cruse, Z. physik Chem., 201, 130 (1952).
24. H. Wells, Z. anorg. Chem. 2, 402 (1892).
25. Fulda, Disertaton, Breslau (1904).
26. E. Angelescu, A. Nicolescu și Em. Bărbulescu, Studii și cercet. Chim., Acad. RPR, 2, 357 (1961).
27. T. Pirtea, I. Albescu, Stud. și cercet. Chim., 140, (1959).
28. J. Bekk, Chem. Ztg. 39, 405, (1915).

ВКЛАД ПО ХИМИИ СОЛЕЙ КУАТЕРНАРНОГО АММИАКА

Смешанные галогенортутные (II) комплексы с координационным числом — четыре.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Работа представляет вклад с ознакомлением солей N — цецил — β — пиколинии тетрагалогенокислот ртути (II), которые соответствуют следующим формулам:



где R=N — цецил — β — пиколиний и X, Y, Z представляют один из галогенов Cl, Br или I.

Впервые был представлен один аннион галоген смещенный в состав которого входят три разных лигандов.

Состав солей был утвержден химическим путем, спектром поглощения и спектром лучей «X».

CONTRIBUTIONS À LA CHIMIE DES COMPLEXES D'AMMONIUM QUATRNAIRE

Halogenomercurates (II) mixtes au chiffre de coordination quatre

R É S U M É

Le travail apporte des contributions à la connaissance des sels de N-cetyle- β -picolinium avec des acides tetrahalogénées du mercure (II) qui correspondent aux formules suivantes: $R_2[HgX_3Y]$; $R_2[HgX_2Y_2]$ et $R_2[HgX_2YZ]$ ou $R =$ N-cetyl- β -picolinium et X, Y, Z representent l'un des halogenes Cl, Br ou I. Pour la première fois on vient de signaler un halogenoanion complexe mixte du mercurium (II) contenant trois ligands différents. La constitution des sels a été confirmée par voie chimique, par les spectres d'absorbtiions et par les spectres de rayons X. Les determinations prouvent de même que les complexes de nouveaux types sont chimiquement distincts.

UNTERSUCHUNGEN IN DER 3-4-TETRAMETHYLEN-BICYCLO [3.3.1] NONAN-REIHE

N. BĂRBULESCU und M. MORARU

Es werden eine Reihe von Äthylenketalen beschrieben, die durch Blockieren der C-9-Carbonyl-Gruppe des 3.4-Tetramethylen-bicyclo- [3.3.1] nonan-Systems erhalten wurden.

Auf Grund von IR- und N.M.R.-Daten wird die Struktur und Stereochemie der Verbindungen besprochen.

Als Fortsetzung der Untersuchungen über Reaktionen der Verbindungen I, die durch intramolekuläre Ketolisierung der δ -Diketone II entstehen (1, 2), wurde die Blockierung der C-9-Carbonyl-Gruppe durch die Ketalisierungs-Reaktion mit Äthylenglykol verfolgt.

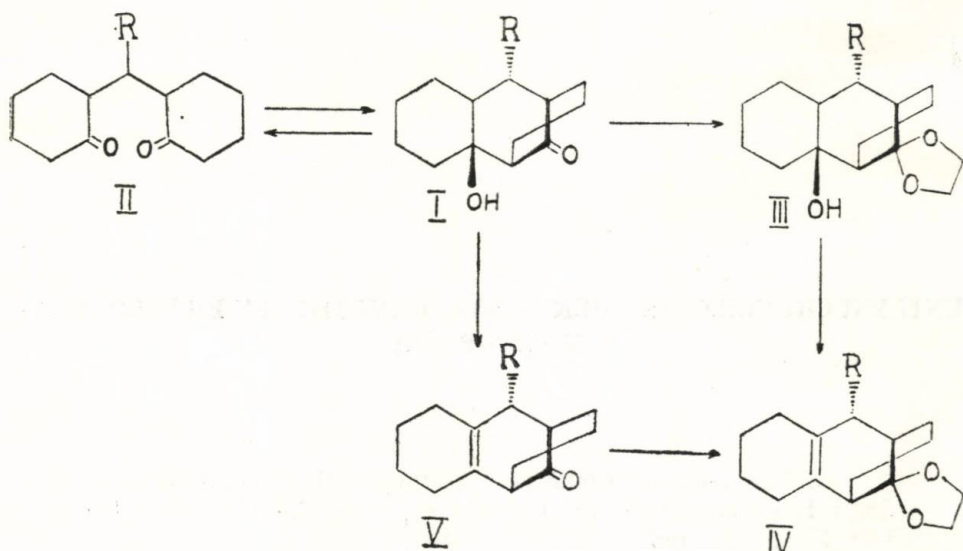
Da die Ausscheidungsleichtigkeit der tertiären OH-Gruppe in saurem Medium bekannt ist, ist es interessant zu verfolgen in welchem Masse diese Reaktion während der Ketalisierung stattfindet.

Da andererseits das Vorhandensein eines Gleichgewichtes $I \rightleftharpoons II$ gut bekannt ist (3), wird durch die Blockierung der Carbonyl-Gruppe eine Erhöhung der Beständigkeit der Bicyclo [3.3.1] nonan-Struktur des Kohlenstoff-Gerüsts erzielt.

Die Äthylenketale III wurden nach dem allgemeinen Verfahren, aus den Ketolen I und Äthylenglykol, in saurer Katalyse dargestellt. Als Nebenprodukte entstehen die ungesättigten Äthylenketale IV. Die Verlängerung der Reaktionsdauer oder die Erhöhung der Reaktionstemperatur hat die Bildung beträchtlicher Mengen des Dehydratierungs-Produktes zur Folge. Unter energiereichen Bedingungen wird überwiegend IV erhalten. Die zugeordnete Struktur IV wird durch Vergleich mit dem indirekt, über das β , γ -ungesättigte Keton V erhaltenen Ketal, bestätigt.

Die Äthylenketale III sind farblose Kristalle, deren Schmelzpunkt um 60–100°C tiefer liegt als jener der entsprechenden Ketole I (vgl. Beschreibung der Versuche); sie sind in Äther und Benzol leicht und in Petroleum äther mässig löslich. Die entsprechenden Ketole sind in Benzol schwer löslich und in Äther und Petroleumäther praktisch unlöslich.

Die IR-Spektren der Verbindungen III weisen die den Ketalfunktionen charakteristischen Absorptionen auf (eine grössere Anzahl von Absorb-



a) $\text{R}=\text{H}$ b) $\text{R}=\text{CH}_3$ c) $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ d) $\text{R}=\text{n-C}_3\text{H}_7-\text{CH}$ e) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$

tionsbanden zwischen $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$), sowie jene des assoziierten OH ($3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$).

Die Untersuchung der IR-Spektren im Intervall $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, bei bis zu $10^{-3}\text{--}10^{-4}$ m anwachsenden Verdünnungen, beweist das Vorhandensein von starken intramolekulären Wasserstoffbindungen. Bei grossen Verdünnungen ist ein einziger Absorptionsband bei $3500\text{--}3515\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten (im Gegensatz zu $3600\text{--}3620\text{ cm}^{-1}$ für das freie tertiäre OH), welches eine intramolekuläre Wasserstoffbrücke kennzeichnet. Ähnliche Werte wurden im Falle der Diole vom Typ VI (4) und der Hydroxiketale VII (5) gefunden.

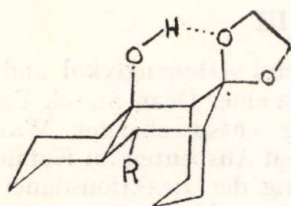
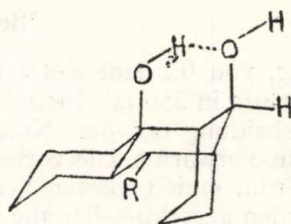
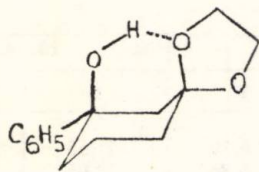
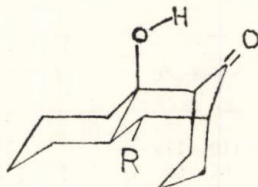
Die Äthylenketale unterscheiden sich also von den Ketolen I, die wegen der grossen Entfernung zwischen dem OH und der Carbonyl-Gruppe keine intramolekulären Wasserstoffbindungen bilden können (6,7).

Das Studium der N.M.R.-Spektren bringt einen anderen Effekt der intramolekulären Wasserstoffbindungen zum Vorschein;

In dem ungesättigten Äthylenketalen IV sind die Methylen-Protonen der ketalischen Brücken chemisch gleichwertig und ergeben ein einziges, gemeinsames Singulett, bei $\delta = 3.84$ ppm. In III entspricht den beiden Methylengruppen ein komplexes Signal vom Typ A_2B_2 , bei $\delta = 3.90\text{--}3.95$ ppm zentriert. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Protonen der Methylengruppen werden der Ungleichwertigkeit der Sauerstoffatome, von denen einer in die intramolekuläre Wasserstoffbindung eingeht, zugeschrieben (8).

Die N.M.R.-Spektren im Falle des Ketols I-e und des Ketals III-e ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) ergeben klar die äquatoriale Lage von R in beiden Verbindungen.

In I-e erscheint das benzyliche Proton an C-2 als bei $\delta = 3.37$ ppm zentriertes Quartett, mit den Kopplungskonstanten $J_{12} = 4.8\text{ Hz.}$ und $J_{23} =$

III (3500-3515 cm^{-1})VI (3490-3510 cm^{-1})VII (3503 cm^{-1})I (3604 cm^{-1})

12 Hz., die mit den Literaturwerten für axial-äquatorialen, bzw. axial-axialen Kopplungen übereinstimmen. Ähnlich erscheint auch das benzyliche Proton von III-e, als Quartett bei $\delta = 3.01$ ppm zentriert, dem entsprechend der Kopplungskonstanten $J_{12} = 2$ Hz. und $J_{23} = 12.5$ Hz. ebenfalls eine axiale Anordnung zugeschrieben werden muss. In diesem Falle zeigt der niedere Wert von J_{12} , entsprechend der Karplus-Gleichung (9), eine Änderung von etwa 10° des Winkels $\text{H}-\text{C}_1-\text{C}_2-\text{H}$ an, die der Veränderung der Hybridisierung durch den Übergang vom Carbonyl zum Ketal zugeschrieben werden kann.

Das Vorhandensein eines einzigen CH_3 Signals im Spektrum von III b ($\text{R} = \text{CH}_3$) beweist die Reinheit dieser Verbindung, in welcher die Methylgruppe höchstwahrscheinlich äquatorial ist (dieses geht aus dem Wert $J_{vic} = 6.3$ Hz. hervor, der bei Verbindungen mit bekannter Stereochemie beobachtet wurde).

Im N.M.R. Spektrum des β,γ -ungesättigten Ketals IV-a erscheinen keine olefinische Protonen, woraus die ditertiäre Art der Doppelbindung hervorgeht.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem UR-20-Gerät aufgenommen; die N.M.R.-Spektren wurden mit einem Gerät Varian A 60-A * in CCl_4 oder CDCl_3 mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heiztisch-Mikroskop-Boetius bestimmt.

*) Herrn Dipl. — Phys. F. Chiraleu, Organisch-chemisches Institut des Unterrichtsministeriums, danken wir für die Aufnahme der Spektren.

Die Ketale III

Die Lsg. von 0.1 Mol Ketol I, 0.15 Mol Äthylenglykol und 0.1 g. p-Toluolsulfonsäure in 350 ml. Benzol wurde in einer Dean-Starck Vorrichtung, bis zur Abscheidung der der Ketalisierung entsprechenden Wassermenge, unter Rückfluss erwärmt. Die vorteilhaftesten Ausbeuten an Ketalen wurden nach 3—4 Stdn. erzielt; unter Verlängerung der Reaktionsdauer auf über 30 Stdn. wurden ausschliesslich die ungesättigten Ketale IV erhalten.

Die benzolische Lsg. wurde mit Bikarbonatlsg., danach mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert.

Der zähflüssige Rückstand bildete Kristalle, die durch Umkristallisieren aus Petroleumäther gereinigt wurden (Ausbeuten: 80—95% d. Th.).

R	Schmp. °C	Ber. %		Gef. %	
		C	H	C	H
H	110—111	71.39	9.59	71.55	9.56
CH ₃	67—68	72.15	9.84	72.05	9.71
C ₂ H ₅	72—73	72.82	10.06	73.01	10.02
C ₃ H _{7-n}	83—83,5	73.43	10.27	73.48	10.35
C ₆ H ₅	114—115	76.79	8.59	76.83	8.51

Das ungesättigte Ketal IV-a

Wurde aus dem β , γ -ungesättigten Keton V-a nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt und durch Destillation über eine Vigreux-Säule (35 cm) gereinigt. (Ausbeute: 86% d. Th.); $n_D^{24} = 1.5219$, $Sdp_{0.3} = 130—134^\circ$.

18-III-1971

Lehrstuhl für Organische Chemie

LITERATUR

1. N. Bărbulescu — Anal. Univ. C. I. Parhon (București) 73 101 (1957)
2. N. Bărbulescu — Rev. de chim. București 7 45 (1956)
3. N. Bărbulescu — Anal. Univ. C. I. Parhon 20 79 (1958)
4. S. Julia, D. Varech, T. Burer, H. Günthard — Helv. chim. Acta 43 1623 (1960)
5. M. P. Mertes — J. Org. Chem. 26 5236 (1961)
6. J. Pitha — J. Org. Chem. 35 2411 (1970)
7. N. Bărbulescu, L. Ivan — Anal. Univ. București, 15 (2) 137 (1966)
8. N. S. Bhacca, D. H. Williams — Appl. N.M.R. — Spectroscopy in Org. Chemistry Holden-Day 1964.
9. L. M. Jackman, S. Sternhell — Appl. N.M.R. — Spectroscopy in Org. Chemistry-Pergamon Press, 1969.

STUDIUL DETERMINĂRII AMPEROMETRICE A ZR (IV) CU DERIVAȚI AZOPIRAZOLONICI

GR. POPA, D. CRUCERU și C. GREFF

Potențialul de reducere, pe electrodul picător de mercur, al derivaților azopirazolonici depinde de pH. Ei fiind polarografic activi, se pot folosi pentru determinarea amperometrică a elementelor care formează compuși greu solubili. Cu reactivul propus, acidul 1-fenil-3-metil-5-hidroxi-4-pirazolil-azo-4'-arsanilic, se poate determina zirconiu până la concentrații minime de $5 \cdot 10^{-4}$ M din acid percloric (3 : 2) cu o eroare de maximum + 6,5%.

Ionul de zirconiu se reduce în soluții apoase pe electrodul picător de mercur la potențiale mai negative decât ionul de hidrogen. În soluții slab acide ($\text{pH} = 2-4,62$) ZrOCl_2 în prezența KCl este electrochimic activă pe catodul picător de mercur numai la potențiale mai negative de $-1,65$ volți (față de electrodul saturat de calomel), iar treptele sale polarografice sînt mult influențate de reacțiile secundare ale ionului de zirconiu (hidroliză, polimerizare etc.) (1,2). Din aceste motive determinarea polarografică directă a zirconiului este destul de dificilă. Mult mai comode sînt însă metodele de determinare polarografică indirectă a Zr (IV) (3). Dintre celelalte metode electrometrice de determinare a zirconiului, o largă utilizare și-a găsit numai titrarea amperometrică indirectă (4,5) și directă (6—12). Reactivii folosiți cu mai mult succes în titrarea amperometrică directă a zirconiului sînt: cupferona (6—8), neocupferona (9), complexon III (10), o serie de derivați azopirazolonici (11—13) și alții. Determinarea Zr (IV) cu acești reactivi organici s-a făcut în intervalul de potențial $-0,8$ și $-1,0$ volți. În acest domeniu de potențial ionii de Zr (IV) nu sînt, așa cum s-a arătat mai sus, polarografic activi; în schimb cupferona și neocupferona se reduc pe electrodul picător de mercur (14) iar complexonul III se oxidează pe microelectrodul vibrator de platină, la potențialul de $+0,9$ volți (10).

Cum însă, comportarea polarografică a derivaților azopirazolonici nu s-a studiat în lucrările amintite, ne-am propus să urmărim acțiunea lor polarografică pe electrodul picător de mercur, cu scopul de a elucida unele probleme legate de titrarea amperometrică a Zr (IV) cu acești reactivi

Dintre derivații azopirazolonici deja folosiți la determinarea amperometrică a Zr (IV) amintim tartrazina (IR) (11), flavazina L(2R) (12) și sarea

de sodiu a acidului 1-fenil-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilazo-2'-(6', 8'-naftalen disulfonic)(4R)(13). Din figurile 1 și 2 rezultă că potențialele de semiundă ale reactivilor, în mediul neutru sau slab alcalin, sînt situate la valori mai negative decît potențialele corespunzătoare în mediul acid ($\text{pH} = 0,5-1,5$). Se constată din aceste date experimentale că potențialul de $-0,85$ volți (față de un electrod de mercur), ales în lucrările indicate mai sus pentru determinarea zirconiului amperometric, este situat în toate cazurile pe intensitatea maximă a curentului de difuzie; ca urmare, după punctul de echivalență în titrarea amperometrică, intensitatea curentului de difuzie crește proporțional cu concentrația de reactiv adăugat

Înregistrările polarografice s-au făcut pe un polarograf Cehoslovac, sistem Heyrovski LP-55A iar ca celulă electrolitică s-a folosit vasul de tip Novak. Soluțiile de studiat s-au pregătit în baloane cotate de 50 ml în care s-au adăugat componenții în concentrațiile indicate în figură. Nu s-a putut adăuga gelatină în toate probele studiate în mediul acid deoarece reactivul precipită în prezența ei. Oxigenul dizolvat a fost îndepărtat prin barbotore de gaz inert timp de 10—15 minute. În figura 2 se observă că în cazul reactivului

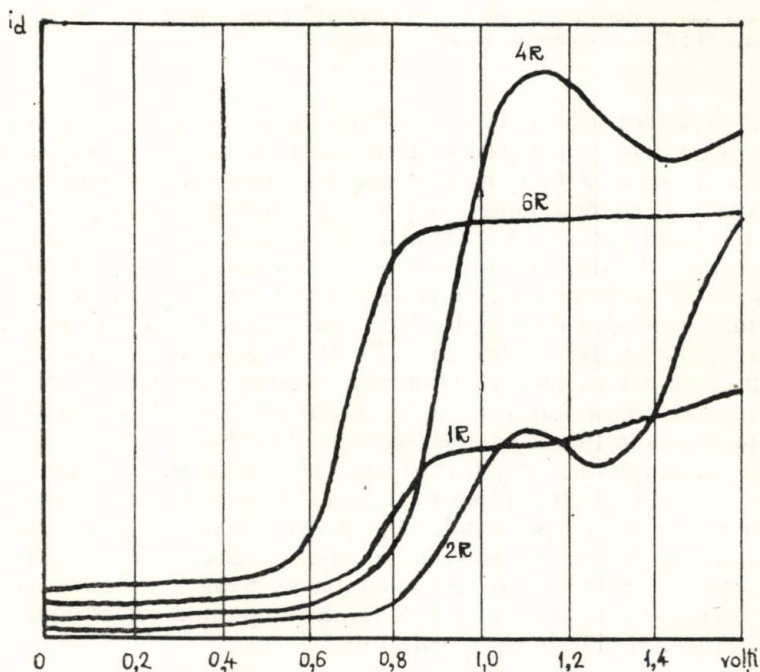


Fig. 1. Comportarea polarografică a unor derivați azopirazolonici în mediul slab alcalin ($\text{pH} = 8-9$) și neutru.

- 1R — $1,6 \cdot 10^{-3}$ M reactiv; 0,02% gelatină și $1,3 \cdot 10^{-2}$ M KCl
- 2R — $1,2 \cdot 10^{-3}$ M reactiv, 0,02% gelatină și $7 \cdot 10^{-3}$ M KCl.
- 4R — $3,3 \cdot 10^{-3}$ M reactiv, 0,02% gelatină și $1,3 \cdot 10^{-2}$ M KCl.
- 6R — $3 \cdot 10^{-3}$ M reactiv, 0,02% gelatină și $1,3 \cdot 10^{-2}$ M KCl.

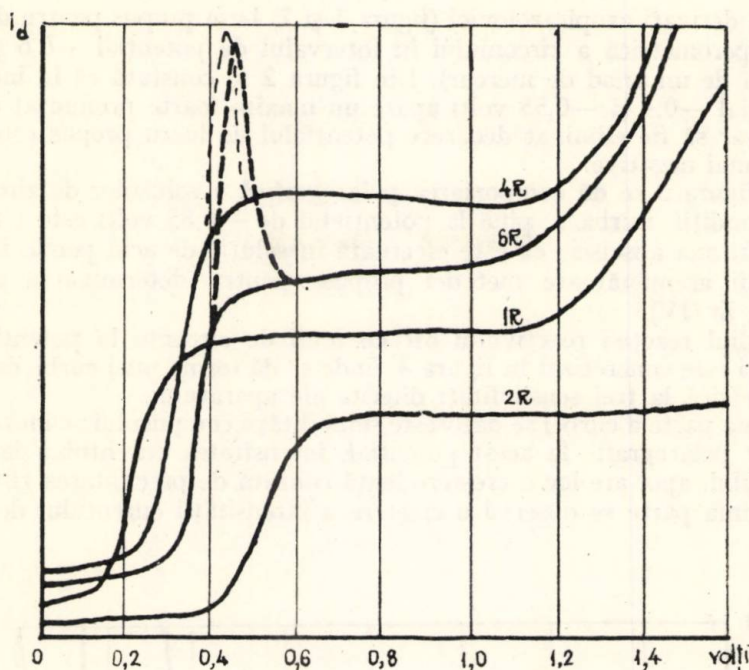


Fig. 2. Comportarea polarografică a unor derivați azopirazonici în mediul acid ($\text{pH} = 0,5-1,5$).

1R — $1,4 \cdot 10^{-3}$ M reactiv, 0,02% gelatină și $7 \cdot 10^{-3}$ M KCl.

2R — $1,8 \cdot 10^{-3}$ M reactiv și $3,5 \cdot 10^{-3}$ M KCl.

4R — $2,5 \cdot 10^{-3}$ M reactiv și $3,5 \cdot 10^{-3}$ M KCl.

6R — $4,1 \cdot 10^{-3}$ M în HClO_4 (3 : 2).

4R apare un maxim polarografic care chiar dacă nu se îndepărtează nu deranjează titrarea amperometrică a Zr (IV) dacă se lucrează în intervalul de potențial $-0,5$ și $-1,0$ volți.

Tot din studiul polarografic al reactivilor s-a constatat deasemeni că intensitatea curentului de difuzie al soluțiilor reactivilor 1R și 2R prezintă o stabilitate mai pronunțată în mediul neutru sau slab alcalin decât în mediul acid. Prin adăugarea unei cantități mai mari de KCl și de gelatină (concentrații foarte mici pentru a nu precipita reactivul) se ajunge să se obțină și în acest caz o stabilitate bună a intensității curentului de difuzie maxim.

Determinarea amperometrică a Zr (IV) cu acidul

1-fenil-3-metil-5-hidroxi-4-pirazolil-azo-4'-arsanilic (6R).

Reactivul 6R reacționează cu ionii de zirconiu, în mediul puternic acid, în raport 2: 1(15). Compusul rezultat este greu solubil în apă și în acizi diluați la fel ca și reactivul. Totuși, în aceleași condiții de aciditate compusul de zirconiu are o solubilitate de câteva ori mai mică decât a reactivului. Bazați pe aceste date și pe comportarea polarografică asemănătoare a reactivului

cu ceilalți derivați azopirazonici (figura 1 și 2) l-am propus pentru determinarea amperometrică a zirconiului în intervalul de potențial $-0,6$ și $-0,8$ volți (față de un anod de mercur). Din figura 2 se constată că în intervalul de potențial $-0,4$ și $-0,55$ volți apare un maxim foarte pronunțat care nu este necesar să fie eliminat deoarece potențialul de lucru propus este situat la valori mai negative.

În figura 3 se dă comportarea polarografică a soluțiilor de zirconiu în diferite condiții. Curba 1, pînă la potențialul de $-0,85$ volți este o dreaptă paralelă cu axa abscisei; ea este efectuată în soluție de acid percloric (3 : 2) în condiții asemănătoare metodei propuse pentru determinarea amperometrică a Zr (IV).

Studiul reacției reactivului 6R cu ionii de zirconiu la potențialul de $-0,7$ volți este concretizat în figura 4, unde se dă forma unei curbe de titrare amperometrică la trei sensibilități diferite ale aparatului.

Prima parte a curbei se datorește solubilității compusului; cum reactivul este activ polarografic la acest potențial, intensitatea curentului de difuzie crește vizibil, apoi are loc o creștere lentă cauzată de precipitarea zirconiului iar în ultima parte se observă o creștere a intensității curentului de difuzie

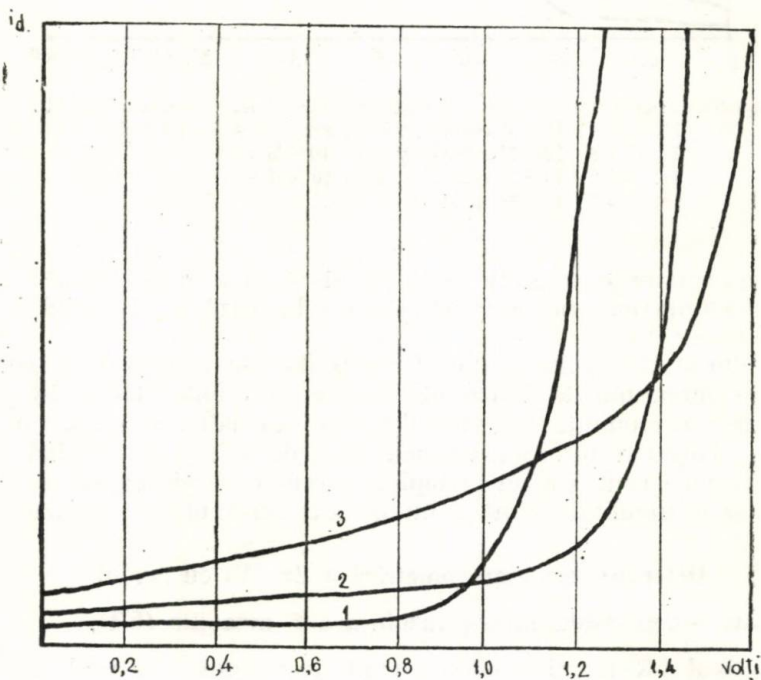


Fig. 3. Comportarea polarografică a soluției de zirconiu în diferite medii.

- 1 — $3,6 \cdot 10^{-3}$ M $ZrOCl_2$ în $HClO_4$ (3 : 2).
- 2 — $5,5 \cdot 10^{-3}$ M $ZrOCl_2$ și $6,6 \cdot 10^{-1}$ M KCl.
- 3 — $1,1 \cdot 10^{-2}$ M $ZrOCl_2$ în HCl 0,1 M.

proporțional cu concentrația reactivului adăugat. Ea corespunde excesului de reactiv.

Modul de lucru. S-au folosit următoarele soluții:

Soluție $1,1 \cdot 10^{-2}$ M $\text{MZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ în HCl 0,1 M

Soluție $4,1 \cdot 10^{-3}$ M și $5 \cdot 10^{-3}$ M reactiv în acid percloric (3 : 2)

Soluție de acid percloric 70% și $d = 1,67$.

S-a lucrat cu pahare Berzelius de 100 ml în care se adăugă 1—2,5 ml soluție de zirconiu. Se aduce la volumul de 20—25 ml cu o soluție de acid percloric (3 : 2), astfel că concentrația în zirconiu să fie cuprinsă între $5 \cdot 10^{-4}$ — $1,25 \cdot 10^{-3}$ M. Îndepărtarea oxigenului dizolvat în soluție și agitarea s-a realizat prin barbotarea de gaz inert timp de 10—15 minute și respectiv 1—2

minute după fiecare adăugare de reactiv. Citirea indicației galvanometrului s-a făcut după 1—2 minute de la întreruperea agitării. Erorile determinării ampermetrice a zirconiului au fost cuprinse între +3 și +6,5% pentru cantități de 2,5—1 mg, Zr, așa cum rezultă din tabelul 1.

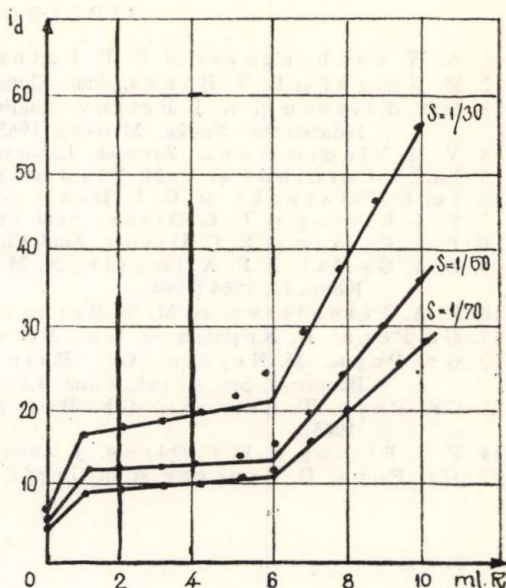


Fig. 4. Titrarea amperometrică a 0,0010 g Zr cu reactivul 6R de concentrație $4,1 \cdot 10^{-3}$ M în HClO_4 (3 : 2).

Tabelul 1

Zr luat mg	Zr găsit mg	Diferență mg	Eroarea %
1,0	1,065	0,065	6,50
1,5	1,570	0,070	4,66
1,5	1,555	0,055	3,66
2,0	2,088	0,088	4,40
2,5	2,575	0,075	3,00

Catodul celulei polarografice este format din electrodul picător de mercur iar anodul din mercur metalic. Legătura dintre soluția de analizat și anodul de mercur s-a făcut prin intermediul unei soluții saturate de KCl.

BIBLIOGRAFIE

1. A. W. Laubengayer și R. B. Eaton, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2704 (1940).
2. M. Kasagi și C. V. Banks, Anal. Chim. Acta 31, 11 (1964).
3. S. V. Elinson și K. I. Petrov, Analiticeskaia himia elementov — Zirconii i hafnia; Izdatelstvo Nauka, Moscova 1965, p. 160.
4. V. M. Vladimirova, Zavodsk. Laboratoria 22, 529 (1956).
5. Iu. A. Cernihov și V. M. Vladimirova, Zavodsk. Laboratoria 26, 1207 (1960).
6. Iu. I. Ustatenکو și G. E. Bekleseva, Zavodsk. Laboratoria 23, 1406 (1957).
7. P. J. Elving și E. C. Olson, Anal. Chem. 28, 338 (1956).
8. P. J. Elving și E. C. Olson, Anal. Chem. 28, 251 (1956).
9. Z. A. Gallai, I. P. Alimarin, N. M. Seina și L. A. Mozorov, Zh. Analit. Khim. 19, 1464 (1964).
10. E. A. Terentieva și M. V. Bernatskaia, Zh. Analit. Khim. 19, 876 (1964).
11. Gr. Popa, D. Negoiu și Gh. Baiulescu, Anal. Chim. Acta 22, 200 (1960).
12. Gr. Popa, D. Negoiu, Gh. Baiulescu și D. Cruceru, Analele Univ. București, Ser. št. nat., Chim. IX, nr. 35, 87 (1963).
13. Gr. Popa, D. Cruceru, Gh. Baiulescu și C. Greff, Rev. Chim. 16, 321 (1965).
14. P. J. Elving și E. C. Olson, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4206 (1956).
15. Gr. Popa, D. Cruceru și C. Greff, Rev. de Chim. Analit. (sub tipar).

**ИЗУЧЕНИЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Zr(VI) С АЗОПИ-
РАЗОЛОНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ**

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Изучается поларографическое поведение азопиразолоновых производных и предлагается 1 — фенил — 3 — метил — 5 — гидрокс — 4 — пиразолил — азо — 4' — арсаниловая кислота для амперометрического определения циркония.

**ÉTUDE DE LA DÉTERMINATION AMPÉROMÉTRIQUE DU ZIRCONIUM
AVEC DES DERIVATES AZOPYRAZOLONIQUES**

R É S U M É

On a étudié le comportement polarographique des dérivates azopirazoloniques et on propose l'acide 1-phenyl-3-méthyl-5-hydroxy-4-pirazolyl-azo-4'-arsanilique pour la détermination ampérométrique du zirconium.

COMBINAȚII COMPLEXE ALE Hg (II) CU TRITOLILFOSFINA ȘI OXIDUL TRITOLILFOSFINEI

MARIA NEGOIU și P. SPACU

În lucrare se prezintă prepararea și caracterizarea compușilor formați de halogenurile mercurului (II) cu liganzii tritolilfosfină și oxidul tritolilfosfinei. Compușii obținuți de tipul $[(R_3P)_2(HgX_2)_2]$ și $[(R_3PO)_2(HgX_2)_2]$ (unde $R = CH_3C_6H_4$ și $X = Cl, Br, I$) au fost caracterizați prin analiză chimică elementară, măsurători de conductibilitate, spectre de absorbție în U.V., vizibil și I.R. Au fost efectuate de asemenea măsurători magnetice și determinări de mase moleculare.

Într-o notă anterioară a acestui ciclu de lucrări (1), au fost studiați compușii formați între halogenurile Hg (II) și sulfura tritolilfosfinei, avînduse în vedere proprietățile donoare ale acestui ligand, proprietăți studiate pentru prima dată de Bannister și Cotton (2).

În prezenta lucrare continuăm cercetările noastre în acest domeniu cu studiul altor 6 compuși necunoscuți în literatură, de forma $[(R_3P)_2(HgX_2)_2]$ și $[(R_3PO)_2(HgX_2)_2]$ în care $R = CH_3C_6H_4$ și $X = Cl, Br, I$.

Unii cercetători (3,4) formulează compușii obținuți din halogenuri de Hg(II) și diferite fosfine sau arsine ca compuși simpli de tipul $R_3P \cdot HgX_2$. R. C. Evans și F. G. Mann (5) reiau studiul acestor compuși atribuindu-le o formulare în punte. Această concluzie este pe deplin confirmată prin rezultatele prezentei investigații.

Rezultate și discuții

Tritolilfosfina și oxidul tritolilfosfinei sînt liganzi de o importanță considerabilă avînd în vedere tipul de legătură metal-atom donor din ligand, ca și proprietățile lor catalitice în unele reacții de polimerizare din chimia organică.

Din studiul spectrelor electronice rezultă că combinațiile complexe preparate de noi nu absorb în vizibil. Aceasta este o dovadă a existenței mercurului în treapta de valență doi, adică este vorba de o configurație d^{10} pentru care teoria cîmpului cristalin nu prevede tranziții electronice în vizibil.

Benzile observate (figurile 1, 2 și 3) între 230—360 m μ pot fi atribuite tranzițiilor electronice care au loc în ligand. În acord cu observațiile lui Cullen și Hochstasser (6), datele noastre asupra tritolilfosfinei arată prezența a două

Fig. 1. Spectrul de reflexie în ultraviolet al: p-Tol₃P (—) și p-Tol₃PO (---)

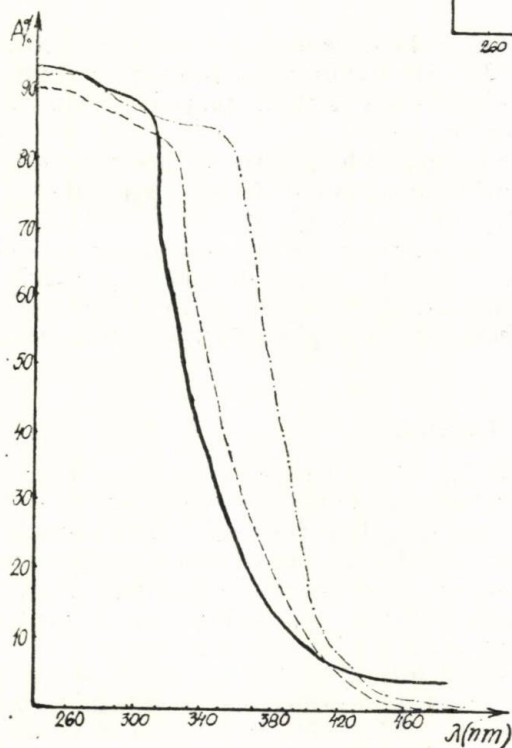
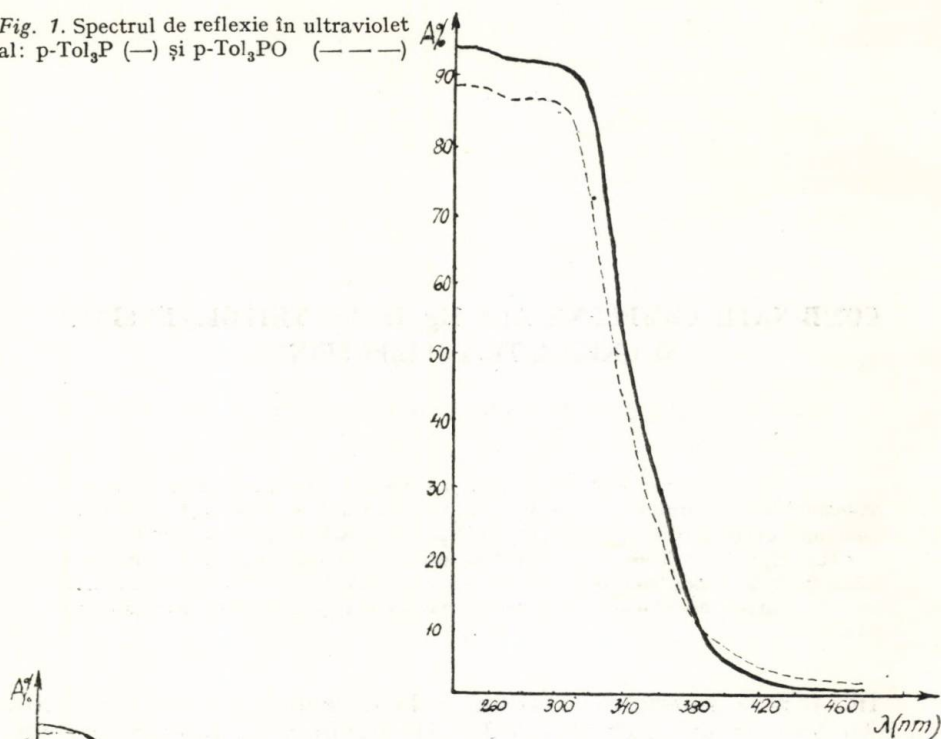


Fig. 2. Spectrul de reflexie în ultraviolet al: [(HgCl₂)₂(Tol₃P)₂] (—); [(HgBr₂)₂(Tol₃P)₂] (---) și [(HgI₂)₂(Tol₃P)₂] (- · - · - ·)

benzi, una mai intensă atribuită unei tranziții $n \rightarrow \pi^*$ sau bandă cu transfer de sarcină care implică excitarea unui electron din dubletul neparticipant al atomului de P într-un orbital de antilegătură al nucleului benzenic, iar cealaltă bandă, mult mai slabă, unei tranziții în inelul aromatic notată $\pi \rightarrow \pi^*$

Examinînd spectrul de absorbție în U.V. al tritolilfosfinei și oxidului tritolilfosfinei (fig. 1) comparativ cu spectrele compușilor preparați (fig. 2 și 3), se observă o deplasare batocromă a ambelor benzi „primară” și „secundară” ceea ce pledează în favoarea formării combinațiilor respective, deci a legăturii P-Metal. Deplasarea mai mare observată la iodură față de clorură și bromură poate fi explicată prin ideea polarizării mutuale.

Maximele benzilor de absorbție în I.R. ale compușilor halogenurilor de Hg(II) cu tritolilfosfina și oxidul tritolilfosfinei precum și ale celor doi liganzi în stare solidă sînt prezentate în tabelele I și II.

Atribuirile celor mai importante benzi de absorbție au fost făcute comparativ cu datele și atribuirile altor cercetători (7, 8, 9).

Din datele respective se poate conchide că numai anumite moduri de vibrație sînt afectate prin coordinare. Astfel pentru tritolilfosfină banda de la 1102 cm^{-1} este deplasată spre frecvențe mai mari și crește în intensitate

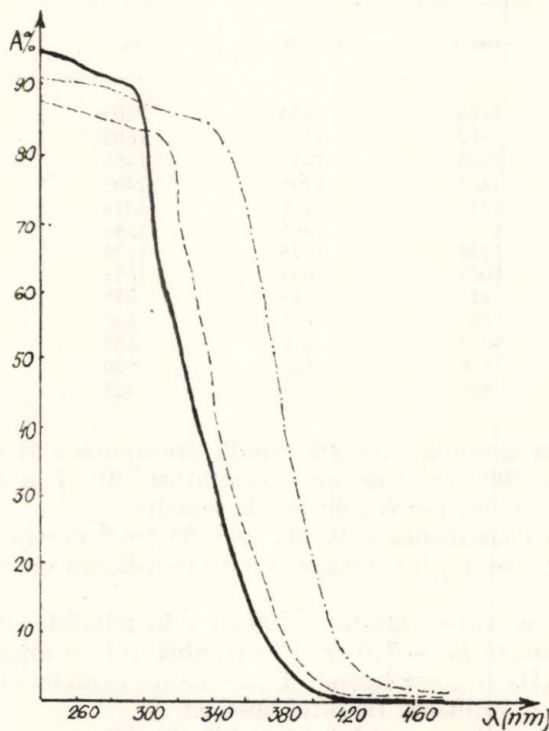


Fig. 3. Spectrul de reflexie în ultraviolet al:
 $[(\text{H}_3\text{Cl}_2)_2(\text{Tol}_3\text{PO})_2]$ (—); $[(\text{HgBr}_2)_2(\text{Tol}_3\text{PO})_2]$ (---)
 și $[(\text{HgI}_2)_2(\text{Tol}_3\text{PO})_2]$ (-.-.-.-)

Tabelul I

Spectrele I.R. ale compușilor halogenurilor de Hg (II) cu tritolilfosfina

Tol ₃ P	-HgCl ₂	-HgBr ₂	-HgI ₂	Atribuiți
1605 s	1605 m	1605 m	1605 m	v(CC)
1507 m	1507 m	1507 m	1507 m	v(CC)
1402 } s	1402 } s	1402 } s	1402 } s	v(CC)
1390 } s	1392 } s	1392 } s	1391 } s	
1320 s	1320 s	1320 s	1321 s	v(CC)
1220 s	1220 s	1221 s	1220 s	β(CH)
1102 p	1108 p	1108 p	1108 p	X — sens.
806 p	806 p	806 p	806 p	γ(CH)
700 m	710 m	708 m	710 m	X — sens.
518	518	520	520	C — P asim.
430	430	431	430	C — P sim.

s = slabă; m = mediu; p = puternică.

Tabelul II

Spectrele I.R. ale compușilor halogenurilor Hg (II) cu oxidul tritolilfosfinei

Tol ₃ PO	-HgCl ₂	-HgBr ₂	-HgI ₂	Atribuiți
1603	1603	1603	1603	v(CC)
1502	1502	1502	1502	v(CC)
1455	1455	1455	1455	v(CC)
1400	1405	1405	1405	X — sens.
1310	1315	1316	1314	X — sens.
1193	1170	1165	1145	v(P = 0)
1120	1125	1125	1125	X — sens.
1028	1028	1028	1028	β(CH)
815	815	815	815	γ(CH)
665	665	664	664	Φ(CC)
627	637	637	635	X — sens.
520	520	520	520	C — P asim.
425	425	425	425	C — P sim.

prin complexarea acesteia. Această bandă presupusă a fi modul X-sensitiv este raportată la 1090 cm⁻¹ de unii cercetători (10) și la 1100 cm⁻¹ de alți cercetători (8) în acord perfect cu datele noastre.

Se observă deasemenea o bandă la 1603 cm⁻¹ nescindată, care însă se intensifică în toți compușii comparativ cu intensitatea ei în ligandul necomplexat.

Banda de absorbție plasată la 700 cm⁻¹ în tritolilfosfină, de intensitate medie, este deplasată la ~710 cm⁻¹ în combinațiile complexe formate între halogenurile Hg(II) și acest ligand. Toate aceste caracteristici servesc ca un bun test pentru coordinarea tri-p-tolilfosfinei.

Spectrele de I.R. ale oxidului tritolilfosfinei în stare solidă și ale compușilor formați de acesta și halogenurile de Hg(II) sînt prezentate în tabelul II.

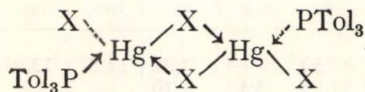
Datele sînt în bun acord cu valorile prevăzute de literatură (11, 12). În general atribuirile sînt asemănătoare celor prezentate în tabelul I pentru tritolilfosfină. Și aici se observă o deplasare a unor benzi de absorbție (1400 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 627 cm^{-1}) datorită complexării.

Poziția frecvenței de vibrație $\nu(\text{P}=\text{O})$ în oxidul tritolilfosfinei este bine stabilită la 1193 cm^{-1} în acord cu literatura (13).

F. A. Cotton, R. D. Barnes și E. Bannister (14) au studiat efectul complexării asupra frecvenței de vibrație a legăturii P—O, arătînd o deplasare spre frecvențe mai mici de maximum 50 cm^{-1} . În complexii preparați de noi se observă, deasemenea, o astfel de deplasare de aproximativ 30, 40, 50 cm^{-1} , respectiv, pentru complexii cu clorură, bromură și iodură de Hg(II).

Legătura P—O poate fi considerată ca avînd caracter de legătură multiplă, aceasta deoarece putem presupune că înafara legăturii coordinative $\text{P}^+ \rightarrow \text{O}^-$, va exista într-o oarecare măsură o legătură în sens invers $\text{P}^- \leftarrow \text{O}^+$ formată prin acoperirea orbitalilor $p\pi$ ocupați cu electroni ai oxigenului cu orbitalii $d\pi$ liberi corespunzători ai P. Faptul că legătura P—O are un grad comparabil de caracter de dublă legătură reiese clar și din considerarea lungimii legăturii (14).

Pentru studierea mai aprofundată a compușilor preparați am făcut deasemenea măsurători de conductibilitate care pledează în favoarea formării compușilor de tip neelectrolit. Pe baza acestor date cît și cu ajutorul determinărilor de mase moleculare folosind metoda Rast, determinări care confirmă pe deplin formula dublă, am formulat compușii noștri ca avînd o structură trans-simetrică în punte:



O structură asemănătoare este prevăzută pentru unii compuși ai Hg(II) cu trifenilfosfina (5).

Determinările de susceptibilitate magnetică au condus la concluzia că toți compușii sînt diamagnetici. Această proprietate confirmă existența mercurului bivalent, deci a configurației d^{10} cu toți electronii împerecheați.

Experimental

Prepararea p-tolilfosfinei și a oxidului de p-tolilfosfină s-a prezentat într-o notă anterioară (15).

$[(\text{ToI}_3\text{P})_2(\text{HgX}_2)_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Compușii respectivi au fost sintetizați prin reacția dintre cantități stoechiometrice de HgX_2 și ToI_3P , ambele dizolvate în alcool etilic anhidru. (Autorii 16 folosesc benzenul ca mediu de reacție). Soluțiile respective sînt încălzite, amestecate la cald și apoi prin răcire precipită din soluția alcoolică complexul respectiv. Purificarea lor s-a făcut prin recristalizări din alcool etilic cald.

$[(\text{ToI}_3\text{P})_2(\text{HgCl}_2)_2]$ și $[(\text{ToI}_3\text{P})_2(\text{HgBr}_2)_2]$ se prezintă sub formă de cristale stabile incolore cu puncte de topire 289°C și respectiv $279\text{—}280^\circ\text{C}$.

Compusul $[(\text{ToI}_3\text{P})_2(\text{HgI}_2)_2]$, sub formă de cristale slab galbene, are punctul de topire $260\text{--}261^\circ\text{C}$. Compusul este solubil în etanol și benzen fierbinte.

$[(\text{ToI}_3\text{PO})_2(\text{HgX}_2)_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Pentru prepararea compușilor care conțin drept ligand oxidul tritolilfosfinei am folosit o metodă deosebită de aceea indicată în literatură (17) în care pentru sinteza unor compuși analogi se pornește de la complexul corespunzător cu fosfină care este oxidat cu H_2O_2 .

În lucrarea de față s-a pornit de la cantități stoechiometrice de ToI_3PO și HgX_2 în soluții alcoolice la cald. La răcire precipită compușii respectivi.

$[(\text{ToI}_3\text{PO})_2(\text{HgCl}_2)_2]$ se prezintă sub formă de cristale albe cu punct de topire 286°C .

$[(\text{ToI}_3\text{PO})_2(\text{HgBr}_2)_2]$ preparat prin aceeași metodă, este cristalin alb cu punct de topire $274\text{--}275^\circ\text{C}$.

$[(\text{ToI}_3\text{PO})_2(\text{HgI}_2)_2]$ a fost obținut prin reacția dintre ToI_3PO și HgI_2 în mediu alcoolic. Cantitățile necesare sînt cele cerute de formarea compusului corespunzător raportului 1 : 1. Punct de topire = 252°C .

Pentru toate aceste 6 substanțe s-a efectuat analiză elementară de carbon, hidrogen și halogen. Datele obținute sînt prezentate în tabelul III.

Tabelul III

Date analitice

Substanța	C %		H %		Cl %		Br %		I %	
	teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.
$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{PHgCl}_2$	43,81	43,50	3,64	2,82	12,31	12,01	—	—	—	—
$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{PHgBr}_2$	37,94	37,60	3,18	3,10	—	—	24,04	23,82	—	—
$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{PHgI}_2$	33,25	32,90	2,78	3,01	—	—	—	—	33,45	33,10
$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{POHgCl}_2$	42,61	42,60	3,57	3,19	11,97	11,72	—	—	—	—
$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{POHgBr}_2$	37,04	37,07	3,10	3,02	—	—	23,47	23,07	—	—
$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{POHgI}_2$	32,55	31,97	2,72	2,50	—	—	—	—	32,77	32,33

Măsurători spectrofotometrice. Spectrele de reflexie în pulbere solidă au fost măsurate pe un spectrofotometru VSU₁ în regiunea $230\text{--}630\text{ nm}$, oxidul de magneziu fiind standardul de referință.

Spectrele I.R. în prezența KBr au fost obținute cu ajutorul unui spectrofotometru UR₁₀ Yena.

Susceptibilitatea magnetică. Măsurătorile de susceptibilitate magnetică s-au făcut în stare solidă, la temperatura camerei, făcîndu-se apel la metoda Gouy.

Conductibilitatea molară a soluțiilor 0,001 M în nitrobenzen s-a măsurat cu un Conductometer II (Cehoslovacia).

10 februarie 1971

Facultatea de Chimie
Catedra de Chimie Anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Maria Negoiu, P. Spacu, *Analele Univ. Buc.* 19 (2) (1970).
2. E. Bannister, F. A. Cotton, *J. Chem. Soc.* 1959 (1960).
3. La Coste, Michaelis, *Annalen*, 241, 207 (1880).
4. Challenger, Ellis, *J.* 396 (1935).
5. R. C. Evans, F. G. Mann, H. S. Peiser, *J. Chem. Soc.* 1209 (1940).
6. W. R. Cullen, R. H. Hochstasser, *J. Mol. Spectroscopy* 5, 118 (1960).
7. G. B. Deacon, J. H. Green, *Chem. Ind. London*, 1031 (1965).
8. A. J. Carty, *Can. J. Chem.* 45, 345 (1967).
9. J. A. Dalziel, C. Holding, *J. Chem. Soc. (A)* 3, 358—61 (1967).
10. G. B. Deacon, R. A. Jones, *Australian J. Chem.* 16, 499 (1963).
11. K. A. Jensen, P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* 17, 1875 (1963).
12. M. Halmann, S. Pinchas, *J. Chem. Soc.* 3264 (1958).
13. G. B. Deacon, J. H. Green, *Spectrochimica Acta* 24A, 845 (1967).
14. F. A. Cotton, R. D. Barnes, E. Bannister, *J. Chem. Soc.* 2199 (1960).
15. P. Spacu, Maria Negoiu, *Analele Univ. Buc.* 18, (1) 21 (1969).
16. B. G. Deacon, B. O. West, *J. Chem. Soc.* 5127 (1961).
17. W. E. Daniels, *Inorg. Chem.* 3 (12) (1964).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Hg (II) С ТРИТОЛИЛФОСФИНОМ И С ОКИСИ ТРИТОЛИЛФОСФИНА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В данной работе изучается синтез и характеристики соединения образованных галогенидов ртути (II) с лигандами тритолилфосфин и окиси тритолилфосфина.

Полученные соединения типа $[(R_3P)_2(HgX_2)_2]$ и $[(R_3PO)_2(HgX_2)_2]$ где $R = CH_3C_6H_4$ и $X = Cl, Br, I$ были характеризованы элементарным анализом, кондуктометрическими измерениями, абсорбционным спектром U. V., I. R. и видимой.

В работе сделаны магнитные определения и определения молекулярных масс.

COORDINATION COMPOUNDS OF Hg(II) WITH TRITOLYLPHOSPHINE AND TRITOLYLPHOSPHINE OXIDE

ABSTRACT

The present paper deals with the preparation and characterization of the following compounds: $[(R_3P)_2(HgX_2)_2]$ and $[(R_3PO)_2(HgX_2)_2]$ where $X = Cl, Br, I$ and $R = CH_3C_6H_4$. The compounds have been characterized by elementary chemical analysis, conductivity measurements, UV, IR and visible spectra. There have been also determined the magnetical properties and molecular masses of the complex combinations obtained.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'HYDRAZINE SUR DES FILAMENTS DE WOLFRAM

D. FĂTU et E. SEGAL

On présente les résultats obtenus à l'étude cinétique de la décomposition de l'hydrazine sur des filaments de wolfram. Les données expérimentales démontrent que la réaction a lieu en phase adsorbée et en régime cinétique.

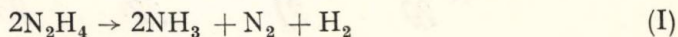
A la suite des recherches concernant la décomposition catalytique de l'hydrazine sur des filaments de métal, on présente les résultats obtenus en utilisant comme catalyseur du wolfram.

Partie expérimentale

On a décrit dans une note antérieure le dispositif expérimental, ainsi que la méthode utilisée. Le filament de wolfram employé a une longueur $l = 27$ cm et un diamètre $\varphi = 0,35$ mm.

Résultats et discussions

La décomposition de l'hydrazine sur des filaments se déroule conformément à l'équation cinétique



Les isothermes cinétiques ont été tracées en observant l'augmentation de la pression en fonction du temps dans le réacteur.

Dans la figure 1, on présente quatre isothermes obtenues pour une valeur de la pression initiale égale à 1,52 mm. col. Hg.

Le traitement des données par la méthode différentielle a conduit à une valeur de l'ordre de réaction égale à 1,24.

L'étude de la dépendance des constantes cinétiques de la température a démontré la validité de l'équation d'Arrhenius (fig. 2).

La pente et l'ordonnée en origine de la droite $\log k = f(1/T)$, permettent de calculer les valeurs suivantes de l'énergie d'activation E et, respectivement, du facteur préexponentiel Z .

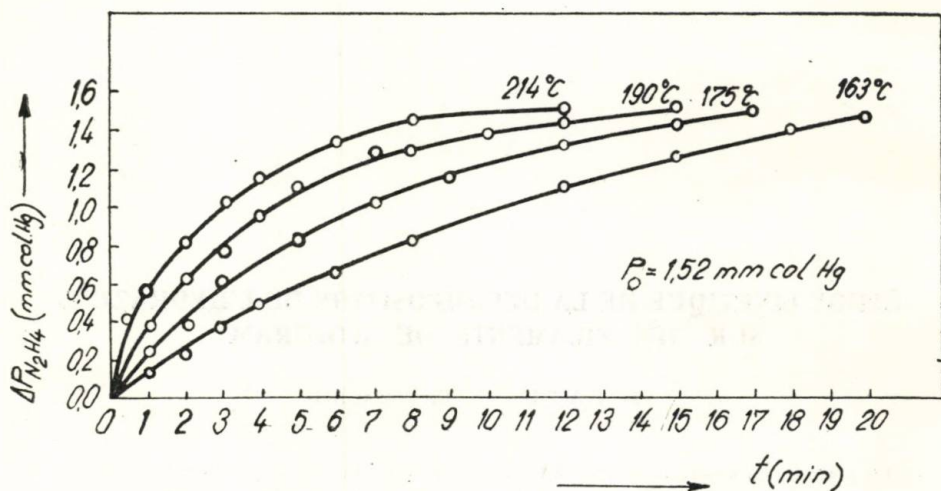


Fig. 1

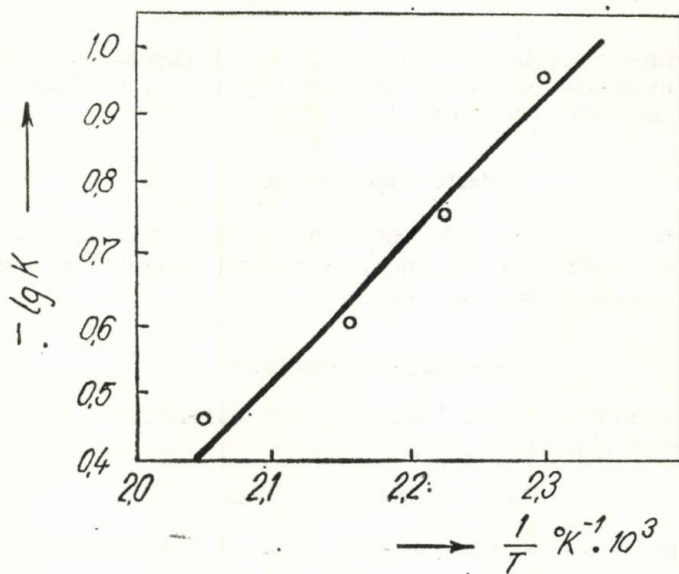


Fig. 2

$$E = 9,4 \text{ kcal/mole}$$

$$Z = 1,79 \cdot 10^7 \left(\frac{\text{mole}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right) - 0,24$$

Dans la figure 3, on présente les isothermes de décomposition correspondant à la température absolue T , pour trois valeurs de la pression initiale.

On remarque du tableau I, que les valeurs de l'ordre de réaction augmentent à mesure que s'amointrissent les valeurs de la pression initiale de l'hydrazine.

Tableau 1

Variation de l'ordre de réaction avec la pression ($t = 163^\circ\text{C}$)

$P(\text{mm. col. Hg})$	2,28	1,52	0,71
n	0,70	1,24	1,35

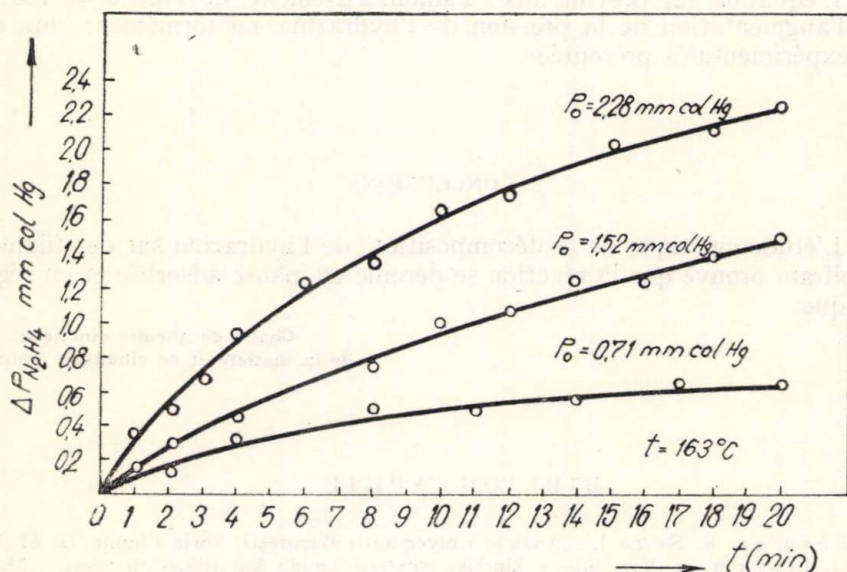


Fig. 3

Pour interpréter les phénomènes observés, on considère que la réaction de décomposition de l'hydrazine a lieu en phase adsorbée, dans le domaine cinétique et que la surface étant homogène, l'adsorption est langmuirienne. Dans ces conditions, on obtient pour la vitesse de réaction une expression de forme ²:

$$v = k\theta_{N_2H_4}^2 \theta_0^2 \quad (1)$$

où, k représente la constante cinétique, $\theta_{N_2H_4}$ — le degré de recouvrement de la surface avec de l'hydrazine et θ_0 — la fraction de surface libéré. Si on introduit dans l'équation (1) les expressions langmuiriennes de $\theta_{N_2H_4}$ et.

θ_0 , en tenant compte de l'adsorption des réactants et des produits de la réaction I, on obtiendra:

$$v = k \frac{b_{N_2H_4}^2 \cdot p_{N_2H_4}^2}{(1 + b_{N_2H_4} \cdot p_{N_2H_4} + b_{NH_3} \cdot p_{NH_3} + b_{N_2} \cdot p_{N_2} + b_{H_2} \cdot p_{H_2})^4} \quad (2)$$

où $b_{N_2H_4}$, $b_{N_2H_3}$, b_{N_2} , b_{H_2} et $p_{N_2H_4}$, p_{NH_3} , p_{N_2} , p_{H_2} , représentent les coefficients d'adsorption et, respectivement, les pressions partielles de l'hydrazine et des ses produits de décomposition.

En supposant que l'adsorption des produits de réaction est négligeable, l'équation (2) prévoit pour l'ordre apparent de réaction des valeurs comprises entre 2, pour une adsorption faible, et -2, pour une adsorption forte de l'hydrazine. Les valeurs que nous avons obtenues expérimentalement pour l'ordre de réactions sont situées dans cet intervalle.

L'équation (2) prévoit aussi l'amoindrissement de l'ordre de réaction avec l'augmentation de la pression de l'hydrazine, conformément aux données expérimentales présentées.

CONCLUSIONS

L'étude cinétique de la décomposition de l'hydrazine sur des filaments de wolfram prouve que la réaction se déroule en phase adsorbée et en régime cinétique.

Chaire de theorie cinetique
de la matiere et de cinetique chimique

BIBLIOGRAPHIE

1. D. Fătu et E. Segal, „Analele Universității București, Seria Chimie, 19, 61 (1970)
2. S. L. Kiperman, Vvedenie v kinetiku ghetoroghenih kataliticeskih reakcii, Moskva Izdatelstvo Nauka, 1964, p. 134.

METODĂ DE DETERMINARE CINETICĂ A COBALTULUI

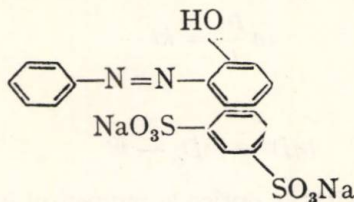
D. COSTACHE și G. R. POPA

Se institue o nouă metodă cinetică a determinării cobaltului pe baza efectului său catalitic în reacția dintre Orange G și apă oxigenată în mediu alcalin. Se află condițiile optime (lungime de undă, pH, concentrații ale reactivilor). Se dă graficul etalon. Se calculează constantele vitezelor de reacție, variațiile acestor constante în funcție de temperatură precum și influența ionilor străini. Metoda permite determinarea cobaltului în intervalul de concentrație $4,02 \cdot 10^{-9}$ gCo/cc— $30,18 \cdot 10^{-9}$ gCo/cc.

Efectul catalitic al cobaltului în reacțiile de oxidare a unor compuși organici cu apă oxigenată în mediu alcalin este bine cunoscut.

Pe această bază s-au instituit metode analitice pentru determinarea cobaltului. Cîteva dintre ele sînt menționate în lucrările [1—15].

În lucrarea de față se folosește reacția de oxidare a sării de sodiu a acidului fenilen disulfonic alfa azo naftolului (Orange G).



cu apă oxigenată în mediu alcalin.

Partea experimentală

Reactivi: Soluția de reactiv a fost obținută prin disolvarea în 100cc apă a 0,050 g Orange G.

Apa oxigenată a fost preparată din perhidrol și a avut concentrația 4,62%, stabilită prin titrare cu KMnO_4 în mediu alcalin.

Pentru mediu alcalin al reacției s-a folosit o soluție tampon formată prin disolvarea a 5 g acid boric Sørensen în 1000 cc NaOH 0,4 N.

Soluția de cobalt a fost obținută din cobalt metalic spectral pur și prin disolvări succesive s-a ajuns la o concentrație de $5,03 \cdot 10^{-8}$ gCo/cc.

La prepararea tuturor soluțiilor s-a folosit apă bidistilată.

Aparatură: S-a lucrat la spectrofotometrul Pulfric Zeiss Jena, la $\lambda = 533$ nm.

Mod de lucru: S-a lucrat în baloane de 25 cc, amestecul de reacție obținându-se din următoarele substanțe, și în ordinea menționată: reactiv, soluție tampon, apă oxigenată, cobalt. Se aduce la semn cu apă bidistilată când se pornește cronometrul iar după agitarea balonului timp de 30 secunde se trece conținutul său în cuva spectrofotometrului.

Se citește densitatea optică în fiecare minut. Reacția conduce la produși incolori, iar în cuva pentru proba martor se pune apă.

În cuve sînr următoarele concentrații:

Orange G:	$2,00 \cdot 10^{-5}$ g/cc
Apă oxigenată:	$3,68 \cdot 10^{-3}$ g/cc
Cobalt:	$4,02 \cdot 10^{-9}$ gCo/cc — $30,18 \cdot 10^{-9}$ gCo/cc

Condițiile optime ale desfășurării reacției sînt: pH-ul cuprins între 11,4 și 13,5 iar concentrația apei oxigenate $3,00 \cdot 10^{-3}$ g/cc.

Discuții

Pe baza datelor experimentale (fig. 1) am studiat ordinul de reacție care s-a găsit a fii unu, iar relația cinetică corespunzătoare este

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad (1)$$

Deci sîntem în cazul unei reacții pseudomonomoleculare în raport cu reactivul colorat.

Legăm concentrația reactivului organic de densitatea optică prin intermediul relației Lambert-Beer-Bouguer, cînd obținem:

$$\ln \frac{D_0}{D} = kt \quad (2)$$

sau

$$\ln D = \ln D_0 - kt \quad (3)$$

unde D_0 și D reprezintă densitățile optice la momentul inițial și la un moment dat

Pentru aflarea constantei de viteză, folosim relația:

$$k = 2,303 \frac{\ln D_1 - \ln D_2}{t_2 - t_1} \quad (4)$$

Valorile constantei de viteză în funcție de concentrațiile catalizatorului se văd în tabelul 1.

Determinările constantelor de viteză trebuiesc efectuate la temperatură constantă. În legătură cu aceasta menționăm că în cazul de față ele s-au efectuat la 20°C. Influența temperaturii asupra valorilor acestor constante se vede (pentru reacția necatalitică) în tabelul 2.

Tabelul 1

Valorile constantei de viteză k pentru diferite concentrații de catalizator

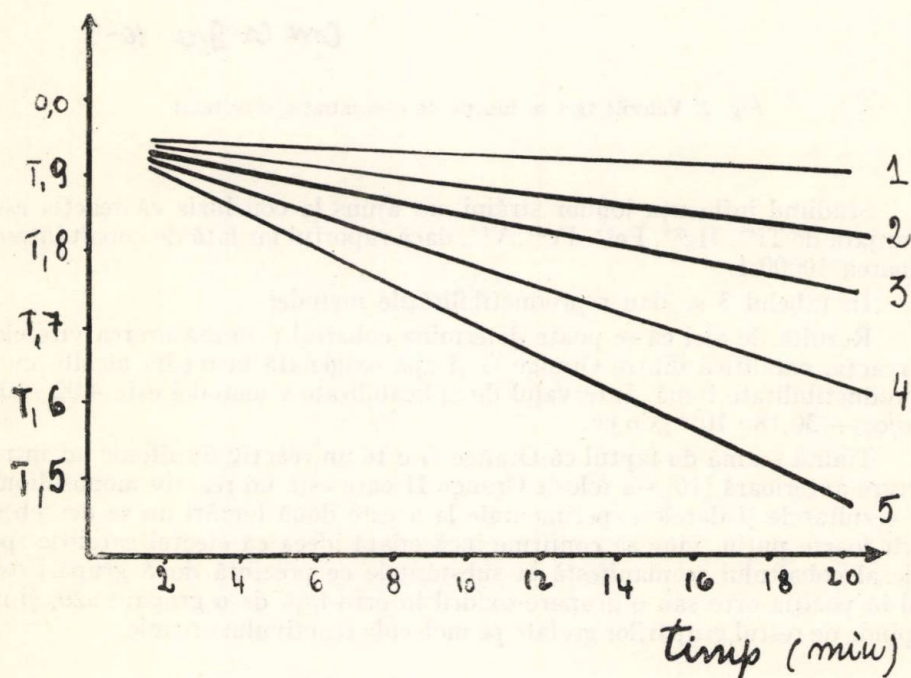
Conc. Co g/cc, 10^{-9}	—	4,02	10,06	20,12	30,18
$k, 10^{-2}$ (min $^{-1}$)	0,57	1,13	1,95	3,14	5,20

Tabelul 2

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție (reacția necatalitică)

T°	288	293	298	303	308
$k, 10^{-2}$ (min $^{-1}$)	0,41	0,57	0,99	1,37	2,35

Pentru determinarea cobaltului am ales „metoda tangentelor” reprezentând în coordonate semilogaritmice densitatea optică în funcție de timp ca în figura 1. în urma căreia potrivit relației 3 se obțin linii drepte.

Fig. 1. Variația valorii $\ln D$ în funcție de timp.

(1) — gCo/cc; (2) $4,02 \cdot 10^{-9}$ g Co/cc; (3) $10,06 \cdot 10^{-9}$ g Co/cc; (4) $20,12 \cdot 10^{-9}$ g Co/cc; (5) $30,18 \cdot 10^{-9}$ g Co/cc.

Măsurînd unghiurile pe care aceste drepte le fac cu abscisa și reprezentînd valorile tangentelor acestor unghiuri față de concentrația cobaltului, se obține figura 2, ce poate servi drept grafic de etalonare.

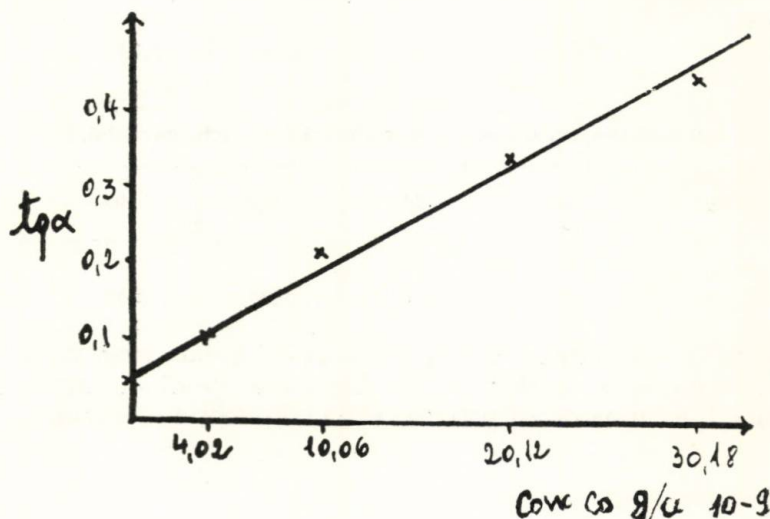


Fig. 2. Valorile $\text{tg } \alpha$ în funcție de concentrația cobaltului

Studiind influența ionilor străini am ajuns la concluzia că reacția este deranjată de Ti^{4+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , V^{5+} , dacă raportul lor față de cobalt întrece valoarea 10000:1.

În tabelul 3 se dau reproductibilitățile metodelor.

Rezultă de aici că se poate determina cobaltul prin măsurarea vitezelor în reacția catalitică dintre Orange G și apă oxigenată în mediu alcalin cu o reproductibilitate bună. Intervalul de aplicabilitate a metodei este $4,02 \cdot 10^{-9}$ gCo/cc — $30,18 \cdot 10^{-9}$ gCo/cc.

Ținînd seamă de faptul că Orange G este un reactiv disulfonic iar într-o lucrare anterioară [16] s-a folosit Orange II care este un reactiv monosulfonic iar rezultatele și datele experimentale la aceste două lucrări nu se deosebesc decît foarte puțin, vine să confirme încă odată ideea că efectul catalitic specific al cobaltului se manifestă la substanțele ce prezintă două grupări oxidril în poziția orto sau o grupare oxidril în orto față de o grupare azo, și nu depinde de restul grupărilor grefate pe molecula reactivului organic.

Tabelul 3
Reproductibilitatea metodei

Nr. det.	Co luat în analiză g/cc	α°	$\text{tg}^\circ \alpha$	Co găsit în analiză g/cc.10 ⁻⁹	Diferența g/cc.10 ⁻⁹
1	4,02 10 ⁻⁹	6	0,105	—	—
2		6	0,105	3,62	0,40
3		7	0,122	4,82	0,80
4		7	0,122	4,82	0,80
5		6	0,105	3,62	0,40
		5	0,087	2,46	1,60
1	10,06 10 ⁻⁹	12	0,212	—	—
2		11	0,194	10,06	—
3		12	0,212	10,86	0,80
4		12	0,212	10,86	0,80
5		13	0,230	12,46	2,40
		11	0,194	10,06	—
1	20,12 10 ⁻⁹	19	0,344	—	—
2		19	0,344	20,92	0,80
3		20	0,353	22,12	2,00
4		19	0,344	20,92	0,80
5		19	0,344	20,92	0,80
		18	0,324	19,32	0,80
1	30,18 10 ⁻⁹	24	0,445	—	—
2		24	0,445	28,18	2,00
3		25	0,466	29,78	0,40
4		23	0,424	27,38	2,80
5		24	0,445	28,18	2,00
		25	0,466	29,78	0,40

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛТА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Реакция состоящая между Оранже Г в щелочной среде и перекисью водорода катализована ионами кобальта.

Промежуток pH равен 12,5 — 13,5. Опыты были проведены при помощи горизонтального спектрофотометра Пульфрик Зейс Йена, длина волны λ 533 *нм*.

В данной работе определение вариации константы скорости реакции зависит от температуры и концентрации кобальта.

Возможно определение кобальта в интервале 4,02.10⁻⁹ г Co/мл — 30,18.10⁻⁹ г Co/мл

DETERMINATION CINETIQUE DU COBALT

R É S U M É

Dans le présent ouvrage on étudie la détermination de cobalt qui catalysent la réaction d'oxidation du Orange G par l'eau oxygénée en milieu alcalin.

La vitesse de réaction a une valeur maximale dans l'intervalle du pH 11,5—13,5. On a travaillé avec un spectrophotometre horizontale Pulfrich Zeiss Jena. La longueur d'onde employée a été $\lambda = 533 \text{ nm}$.

Dans le present ouvrage on a mesuré la variation avec la temperature de la constantes de vitesses et avec le concentration du cobalt.

La methode permet determiner le cobalt dans l'intervalle de concentration $4,02 \cdot 10^{-9}$ g Co/cc — $30,18 \cdot 10^{-9}$ g Co/cc.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Bogнар și O. Jellinek, Acta Chim. Acad. Hung., 29, 121 (1961)
2. N. B. Parhomenko, G. A. Prik și K. B. Iațimirski, Zhur. Analit. Khim., 16, 599 (1961)
3. V. M. Peskova, J. F. Dolmanova și N. M. Cemenova, Zhur. Analit. Khim., 18, 1228 (1963)
4. Gr. Popa și D. Costache, Anal. Univ. București, XVI, (1), 107 (1967)
5. Gr. Popa și D. Costache, Rev. Roumaine Chim., 12, 963, (1967)
6. Gr. Popa și D. Costache, Anal. Univ. București, XVII, (1), 21 (1968)
7. D. Costache și Gr. Popa, Anal. Univ. București, XVII, (2), 55 (1968)
8. Gr. Popa și D. Costache, Rev. Roumaine Chim., 13, 573 (1968)
9. D. Costache și Gr. Popa, Rev. Roumaine Chim., 15, 761 (1970)
10. D. Costache și P. Junie, Rev. Roumaine Chim., 15, 597 (1970)
11. D. Costache, Rev. Roumaine Chim., 15, 945 (1970)
12. D. Costache, Rev. Roumaine Chim., 15, 1181 (1970)
13. D. Costache și Gr. Popa, Rev. Roumaine Chim., 15, 1349 (1970)
14. D. Costache, Rev. Roumaine Chim., 16, 565 (1971)
15. D. Costache, Rev. Roumaine Chim., 16, 681 (1971)
16. D. Costache, Chimie Analitică 2, 120 (1971)

CONTRIBUȚII LA CHIMIA COORDINATIVĂ A MOLIBDENULUI

I. SĂRURI DE BIGUANIDONIU ALE MOLIBDAȚILOR ȘI TIOMOLIBDAȚILOR (VI)

CONSTANȚA GHEORGHIU și LUCIA ANTONESCU

În lucrarea de față se prezintă unele date cu privire la săruri de biguanidoniū ale Mo (VI) de forma: $(\text{HR Big})_2\text{MoO}_4$, $(\text{HR Big})_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ și $(\text{HR Big})_2\text{MoS}_4$ (unde $\text{R Big} = \text{N}^1\text{-p}$ — clorfenil — N^5 — isopropil — biguanida, N^1 — p — clorfenil — biguanida și N^1 — fenil — biguanida). Compușii au fost caracterizați pe baza analizei chimice și prin studiile spectrale în vizibil, ultraviolet și infraroșu. S-a urmărit, de asemenea, posibilitatea de reducere a molibdaților de biguanidoniū în vederea obținerii de compuși ai Mo (V).

Introducere

În literatura de specialitate au fost anunțați pînă în prezent compuși de tipul molibdaților și tiomolibdaților cu amine alifatice și aromatice ^(1,2) și chiar cu acizi organici și alcooli polihidroxicili ⁽³⁾. În laboratorul nostru au fost puși în evidență tiomolibdați cuaternari de amoniū provenind de la acridină, urotropină, etilendiamină, etc ⁽⁴⁾. Deasemenea s-au studiat molibdați și tiomolibdați ai unor amine complexe de cupru și crom ^(5,6).

În această lucrare am urmărit formarea de săruri de biguanidoniū ale molibdaților și tiomolibdaților (VI) de următoarele tipuri: $(\text{HR Big})_2\text{MoO}_4$, $(\text{HR Big})_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ și $(\text{HR Big})_2\text{MoS}_4$ și studiul proprietăților lor.

Partea experimentală

Material

Derivații de biguanidă, sub formă de clorhidrați, au fost preparați din cianguanidină și clorhidratul aminei respective ⁽⁷⁾, conducînd la clorhidrații de p-clorfenil-biguanidă $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ și de fenil-biguanidă $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_5 \cdot \text{HCl}$, notați prescurtat $\text{Cl-Ph Big} \cdot \text{HCl}$ și $\text{Ph Big} \cdot \text{HCl}$. Paludrina $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ ($\text{N}^1\text{-p}$ — clorfenil — N^5 — isopropil — biguanida) notată $\text{Pald} \cdot \text{HCl}$ a fost procurată din industria chimico-farmaceutică.

Am folosit $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Merck, p.a.

Tiomolibdatul de amoniū s-a preparat după indicațiile lui G. Krüss ⁽⁸⁾ din molibdat de amoniū în soluție amoniacală prin care se trece un curent

de hidrogen sulfurat. După câteva ore apar cristale roșii de tiomolibdat de amoniu, ușor solubile în apă.

Molibdenul a fost determinat gravimetric ca $\text{MoO}_2[\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}]_2$ folosind 8-oxichinolina, făcându-se în prealabil descompunerea complexilor cu perhidrol în mediu amoniacal.

Azotul a fost determinat prin microcombustie.

Spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet au fost efectuate la un spectrofotometru universal VSU₁ în intervalul 200—600 nm folosind soluții în metanol de concentrații 10^{-4} M.

Spectrele de vibrație în I.R. au fost înregistrate cu un spectrofotometru tip ZEISS-JENA UR 10, folosind tehnica pulberilor pastilate în KBr.

Prepararea compușilor de tip $(\text{HR Big})_2\text{MoO}_4$. La o soluție concentrată de 0,24 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în apă, se adaugă o soluție apoasă concentrată de clorhidrat de biguanidă în raportul molar 1 : 2, cu un mic exces de biguanidă (respectiv 0,8 g paludrină, 0,6 g. p-cl-fenilbiguanidă și 0,5 g fenilbiguanidă). Se formează imediat precipitate de culoare albă, care se filtrează, se spală cu apă sau alcool etilic și se usucă la vid (Tabela 1. Compuși I—III).

Prepararea compușilor de tip $(\text{HR Big})_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. La o soluție apoasă concentrată de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,6 g) se adaugă o soluție apoasă concentrată de clorhidrat de biguanidă în raportul Mo: biguanidă de aproximativ 1 : 1, cu un mic exces de biguanidă. Se formează imediat precipitate albe, uneori cleiuri care cristalizează la rece. Se filtrează, se spală cu apă sau etanol și se usucă la vid (Tabela 1, compuși IV—VI).

Prepararea compușilor $(\text{HR Big})_2\text{MoS}_4$. Acești compuși se pot prepara prin două metode: fie prin trecerea hidrogenului sulfurat printr-o soluție amoniacală de molibdat de biguanidoniu, fie prin reacția de schimb între tiomolibdatul de amoniu și clorhidratul de biguanidă.

Astfel, la barbotarea hidrogenului sulfurat prin soluții amoniacale de molibdați de biguanidoniu s-a observat formarea de precipitate galben-brun sau brun-roșcat de tiomolibdați de biguanidoniu $(\text{HR Big})_2\text{MoS}_4$. Aceiași compuși s-au obținut prin tratarea unei soluții apoase foarte concentrată din 0,26 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ cu o soluție apoasă de clorhidrat de biguanidă, în raportul 1 : 2 (0,6 g Pald · HCl și respectiv 0,5 g Cl-Ph Big · HCl). Compuși se filtrează imediat, se spală cu foarte puțină apă și se usucă la vid. (Tabelul 1, compuși VII, VIII).

Rezultate și discuții

Din cercetări anterioare, se știe că natura speciilor prezente în soluții ce conțin Mo (VI) este dependentă de pH. Studii recente ale spectrelor Raman ⁽⁹⁾ și studii electrometrice ⁽¹⁰⁾, au confirmat faptul că în soluții alcaline sau neutre speciile principale sînt ionii ortomolibdat respectiv tiomolibdat tetraedrici, iar în soluții acide apar în echilibru diverse specii polimerizate. Pentru a evita formarea de amestecuri de săruri, noi am folosit reacția olibdatului de sodiu, a paramolibdatului de amoniu, a tiomolibdatului de amoniu cu clorhidrați de biguanidă substituită, la pH 7 sau mai mare.

Astfel, compuși de tip $(\text{HR Big})_2\text{MoO}_4$ (I—III) s-au obținut din reacția în mediu apos dintre R Big. HCl și $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sub forma unor pulberi albe, solubile în apă, etanol și metanol.

Tabelul 1

	Compuși	Aspect	Mo%		N%	
			calc.	găsit	calc.	găsit
I	$(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2MoO_4$	pulbere albă	14,38	14,06	20,97	20,54
II	$(C_8H_{10}N_5Cl)_2MoO_4$	pulbere albă	16,46	16,15	24,0	23,73
III	$(C_8H_{11}N_5)_2MoO_4$	pulbere albă	18,32	18,54	26,72	27,05
IV	$(C_{11}H_{16}N_5Cl)_6Mo_7O_{24}$	pulbere albă	26,05	26,37	16,28	15,98
V	$(C_8H_{10}N_5Cl)_6Mo_7O_{24}$	pulbere albă	28,90	29,13	18,06	17,92
VI	$(C_8H_{11}N_5)_6Mo_7O_{24}$	pulbere albă	31,63	31,60	16,0	16,12
VII	$(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2MoS_4$	pulb. brun-galben.	13,12	13,29	19,11	18,96
VIII	$(C_8H_{10}N_5Cl)_2MoS_4$	pulb. brun-roșcat.	14,40	14,76	20,99	20,45

Compușii de tip $(HR\text{ Big})_6Mo_7O_{24}$ (IV—VI) se obțin tot în mediu apos în reacția dintre $R\text{ Big} \cdot HCl$ și $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Sînt deasemenea pulberi albe, solubile în apă, etanol și metanol, dar solubilitatea lor este mai scăzută, comparativ cu a compușilor I—III. Pentru ambele tipuri de compuși se constată că solubilitatea scade mult odată cu creșterea gradului de substituție a biganidei și a volumului substituentului. Astfel, compușii cu paludrină sînt mult mai greu solubili decît cu fenilbiguanidă.

Compușii (I—VI) $(H\text{ R Big})_2MoO_4$ și $(H\text{ R Big})_6Mo_7O_{24}$ au fost formulați ca săruri de biguanidoniu și nu sub forma unor complexi de tip MoO_2L_2 ca urmare a rezultatelor analizei chimice, a comportării chimice, cît și a studiilor spectrale efectuate. Astfel, comportarea față de H_2S a compușilor $(H\text{ R Big})_2MoO_4$ ne îndreptățește să le dăm această formulare conducînd la tio-compuși $(H\text{ R Big})_2MoS_4$ identici cu cei obținuți direct prin reacția de schimb.

Deasemeni, spectrele de absorbție în UV confirmă formularea dată, prezentînd atît benzile caracteristice anionilor molibdat sau paramolibdat cît și benzile proprii biguanidei, cu foarte ușoare deplasări datorate unui slab efect de complexare (Tabelul 2). La aceleași concluzii s-a ajuns și din spectroscopia IR, regăsind în general frecvențele caracteristice atît liganzilor cît și anionilor molibdat respectiv paramolibdat. Dacă studiem de exemplu compușii cu $Pald \cdot HCl$ se vede că în $(Pald\text{ H})_2MoO_4$, prezintă interes numai

Tabelul 2

	Compușii	Max (n m)	Max (cm ⁻¹)	log ε
	Na ₂ MoO ₄	212	47.170	4,166
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	213	46.950	4,308
	Pald. HCl	212 232 259	47.170 43.100 38.610	4,122 4,267 4,447
	Cl-Ph Big.HCl	210 232 258	47.620 43.100 38.760	3,994 4,139 4,270
	Ph Big.HCl	212 230 253	47.170 43.480 39.520	3,961 4,055 4,194
I	(HPald.) ₂ MoO ₄	207 232 259	48.300 43.100 38.610	4,938 4,820 4,953
II	(HCl-Ph Big.) ₂ MoO ₄	207 232 259	48.300 43.100 38.610	4,901 4,780 4,928
III	(HPh Big.) ₂ MoO ₄	208 231 258	48.070 43.290 38.760	4,873 4,732 4,895
IV	(HPald.) ₆ Mo ₇ O ₂₄	211 230 258	47.390 43.480 38.760	4,105 4,037 4,112
V	(HCl-Ph Big.) ₆ Mo ₇ O ₂₄	209 232 258	47.840 43.100 38.760	4,018 3,966 4,056
VI	(HPh Big.) ₆ Mo ₇ O ₂₄	208 231 258	48.070 43.290 38.760	4,002 3,920 4,011
VII	(HPald.) ₂ MoS ₄	250—256 316 455	40.000 — 39.062 31.645 21.978	4,756 4,049 3,739
VIII	(HCl-Ph Big.) ₂ MoS ₄	252—258 318 465	39.682 — 38.760 31.446 21.505	4,670 4,081 3,904

domeniul $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, domeniu în care apar și benzile caracteristice anionului molibdat (^{11, 12}). Banda largă și deosebit de intensă ce apare la 834 cm^{-1} , apreciem că se datorește unei suprapuneri a benzii caracteristice anionului molibdat (838 cm^{-1}) cu benzile de la $826, 840$ și 870 cm^{-1} existente în Pald · HCl. Regăsim la 895 cm^{-1} o altă bandă caracteristică anionului molibdat (Tabela 3).

În cazul compușilor (III—VI), dacă exemplificăm pe (Pald H)₆ Mo₇O₂₄ observăm în domeniul $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ o bandă largă intensă inexistentă în Pald · HCl care poate fi atribuită ionului Mo₇O₂₄⁶⁻.⁽⁹⁾ Semnalăm, deasemeni, apariția unei benzi deosebit de intensă la $892\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, provenită din banda intensă de la 917 cm^{-1} a ionului Mo₇O₂₄⁶⁻ (Tabelul 3).

Tabelul 3

Pald. HCl		(Pald. H) ₂ MoO ₄		(Pald. H) ₆ Mo ₇ O ₂₄		(Pald. H) ₂ MoS ₄	
Max. cm ⁻¹	Trans %	Max. cm ⁻¹	Trans. %	Max. cm ⁻¹	Trans.	Max. cm ⁻¹	Trans. %
485	55	490	66	490	53	485	50
		510	66	525	58	525	60
522	51	530	68	565	58	—	—
590	60	590	75	575	54		
				645	40		
				675	38		
730	63	730	64	730	47	725	70
765	62						
830	63	830	14	830	50	830	64
870	75	898	84	890	27		
931	75					940	78
950	64						
1014	51	1018	86	1018	84	1020	76
1098	59	1098	67	1098	64	1100	60
1132	50	1132	85	1135	82	1135	68
1177	33	1182	66	1182	66	1180	62
1255	60	1255	70	1260	72	1260	66
1294	60	1295	80	1295	82		
		1345	78	1345	80		
1390	24	1385	60	1390	60	1390	60
1420	26	1420	40	1420	46	1425	51
1472	29	1470	53	1470	60		
1497	13	1497	14	1500	21	1500	18
1540	5	1540	7	1542	10	1545	18
1587	11	1587	18	1585	18	1590	20
1610	7	1640	14	1640	13		

Pentru toți compușii de mai sus (I—VI) nu apar benzi în domeniul $900\text{--}980\text{ cm}^{-1}$, caracteristic ionului MoO₂²⁺.⁽¹³⁾

Așa cum s-a menționat, tiomolibdații de biguanidoniu (H R Big)₂MoS₄ (VII, VIII) s-au obținut fie prin reacția directă între R Big · HCl și (NH₄)₂MoS₄ în mediu apos, fie prin tratarea compușilor (H R Big)₂MoO₄ (I—III) cu H₂S în soluție amoniacală. Se prezintă ca pulberi brune sau brun-roșcate, ușor solubile în apă și alcooli. Ca și în cazul molibdaților de biguanidoniu,

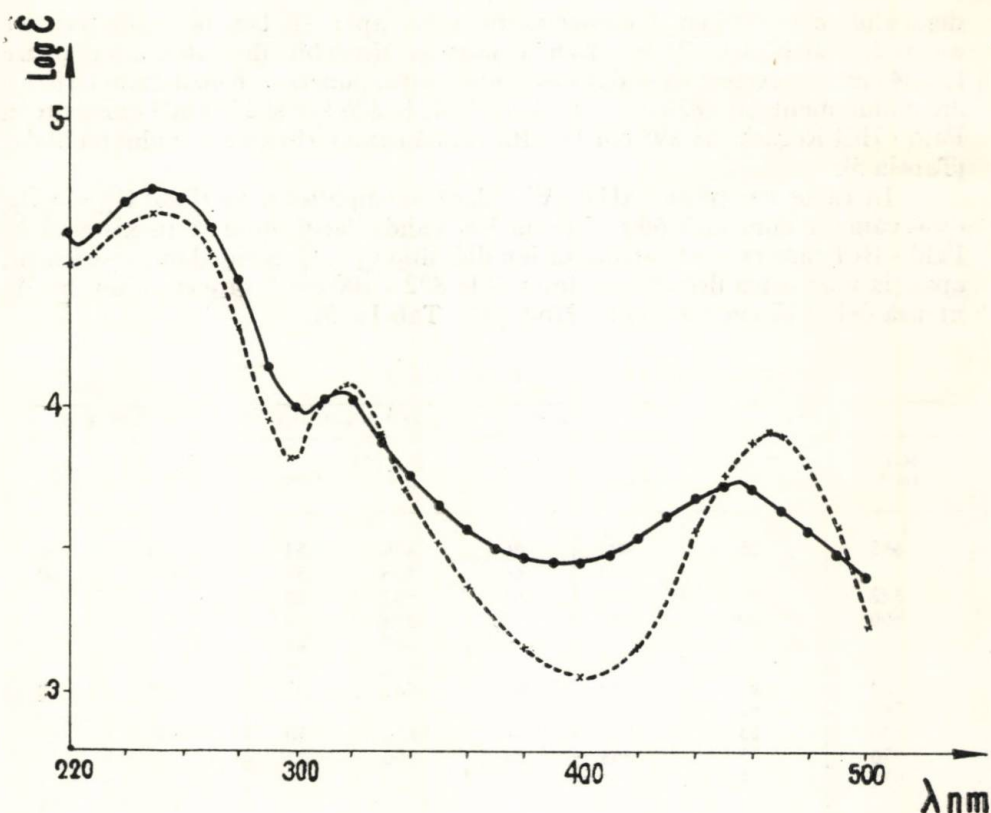


Fig. 1. Spectrul vizibil și ultraviolet a tiomolibdaților de biguanidoniū

— $(\text{H Pald})_2 \text{Mo}_6 \text{S}_4$
 ---- $(\text{H} \cdot \text{Cl Ph Big})_2 \text{Mo}_6 \text{S}_4$

solubilitatea tiomolibdaților de biguanidoniū crește foarte mult dela tiomolibdatul paludrinei la cel al fenilbiguanidei, astfel că acesta din urmă nici nu a putut fi obținut în stare pură.

Pentru o caracterizare mai completă a acestor compuși, s-au efectuat spectrele de absorbție în intervalul 220—500 nm, în acest domeniu găsindu-se benzile caracteristice anionului MoS_4^{2-} dela 240,325 și 465 nm⁽¹⁴⁾. Se constată că în acest caz, efectul de coordinare apare mai pronunțat, benzile dela 325 și 465 nm fiind deplasate hipsocrom. Banda ionului tiomolibdat dela 240 nm se suprapune peste benzile derivaților de biguanidă dela 232 și 259 nm, conducând la o bandă largă la 250—258 nm (Tabelul 2, fig. 1). Aceste date confirmă formularea și a tiomolibdaților ca săruri de biguanidoniū, formulare verificată și de spectrele I.R. ale acestor compuși. Astfel, în spectrele IR, în afara frecvențelor caracteristice liganzilor respectivi, este demn de remarcat

banda intensă și largă dela 475—510 cm^{-1} , obținută prin suprapunerea benzilor caracteristice anionului MoS_4^{2-} dela 480 și 460 cm^{-1} (15 16) cu benzile proprii liganzilor din acest domeniu. (Tabela 3)

Faptul că prin ambele metode de sinteză a tiomolibdatilor se obțin aceeași compuși ai Mo (VI), duce la concluzia că H_2S nu este un reducător suficient de puternic pentru compușii Mo (VI) în cazul unui mediu de reacție slab alcalin.

Noi am efectuat reducerea compușilor (I—VI) de tipul $(\text{H R Big})_2\text{MoO}_4$ și $(\text{H R Big})_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ cu ditionit de sodiu, conducând la pulberi brun-galbene, foarte puțin solubile în apă, cu o stabilitate mare în aer, cărora le-am atribuit formula generală $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{R Big})_4$. Starea de valență + 5 a molibdenului s-a verificat cerimetric și din date magnetice și spectrale.

Un studiu sistematic asupra compușilor de molibden în stare de valență inferioară, cu derivați de biguanidă, va forma obiectul unei note viitoare

Catedra de Chimie Anorganică

30 XII. 1970

BIBLIOGRAFIE

1. A. C. Krause și Francis C. Krauskopf, J. Amer. Chem. Soc. 47, 1689 (1925)
2. G. Spengler și J. Gäusheimer, Angew. Chem 69, 523 (1957)
3. R. A. Chalmers și A. G. Sinclair, J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (8) 2065 (1967)
4. G. Spacu, P. Spacu și C. Gheorghiu, Acad. RPR, Studii și cercetări de chimie V (1) 169 (1957)
5. G. Spacu și C. Gheorghiu, Comunicările Acad. RPR V (5), 853 (1955)
6. C. Gheorghiu și L. Antonescu, Anale. Univ. Buc. 15 (2), 151 (1966); P. Spacu, C. Gheorghiu și Lucia Antonescu, Revue Roumaine de Chimie, 12, 21 (1967)
7. Harold King și Isabel M. Tonkin, J. Chem. Soc. 1063 (1946)
8. G. Krüs, Lieb. Ann., 225, 29 (1884)
9. W. P. Griffith și P. J. B. Lesniak, J. Chem. Soc. (A), 7, 1066 (1969)
10. R. S. Saxena, M. C. Jain și M. L. Mittal, Austral. J. Chem. 21 (1), 91 (1968)
11. R. H. Busey și O. L. Keller, Jr. J. Chem. Phys. 41, 215 (1964),
12. A. Müller și G. Gattow, Z. Anorg. Allg. Chem. 348, 71 (1966)
13. R. L. Dutta și B. Chatterjee, J. Indian Chem. Soc. 44, 780 (1967)
14. K. B. Iațimiski și L. A. Zaharova, Z. Neorg. Kimii, 8, 96 (1963)
15. A. Müller și B. Krebs, Spectrochimica Acta, 23A, 2809 (1967)
16. G. Gattow și A. Franke, Z. Anorg. Allg.-Chem, 352, 11 (1967)

ВКЛАД ПО КООРДИНАТИВНОЙ ХИМИИ МОЛИБДЕНА

1. — Соли бигуанидония молибдатов и тимолибдатов (VI)

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе представлены некоторые данные о солях бигуанидония Mo (VI) следующей формы: $(\text{H R Big})_2\text{MoO}_4$, $(\text{H R Big})_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и $(\text{H R Big})_2\text{MoS}_4$ (где $(\text{R Big}) = \text{N}^1 - \text{p}$ хлорфенил — N^5 — изопропил — бигуанид, $\text{N}^1 - \text{p}$ — хлорфенил — бигуанид и N^1 — фенил — бигуанид). Соединения были характеризированы на основании хими-

ческого анализа и исследования в спектральном ультрафиолетовом, инфракрасном, видимом свете.

Также было исследована возможность восстановления молибдатов бигуанидония в виду получения соединений Mo (V).

CONTRIBUTION OF MOLYBDENUM TO CHEMICAL COORDINATION

Biguanidonium salts of molybdates and thiomolybdates (VI)

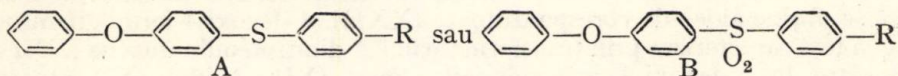
ABSTRACT

In this work are presented some dates regarding the salts of biguanidonium Mo (VI) of in the form $(H R Big)_2 MoO_4$, $(H R Big)_6 Mo_7 O_{24}$ and $(H R Big)_2 MoS_4$ (where R Big = N¹-p-clor phenyl-N⁵-isopropyl-biguanide, N¹-p-clorphenyl-biguanide and N¹-phenyl-biguanide). Compounds was characterized on the basis of chemical analysis and by the spectral study in visibil, ultraviolet and infrared. The authors studied the possibility of reducing molybdates of biguanidonium in view of obtaing compounds of Mo (V).

SINTEZE ÎN CLASA 4 — FENOXIDIFENILTIOETERULUI

O. MAIOR, N. ARSENEȘCU și A. IONESCU

Polifeniletertioeterii reprezintă substanțe cu proprietăți antispumante, lubrefiante și antioxidante (1). În prezent se cunosc numeroși derivați fiziologic activi în seria difenileterului, difeniltioeterului, sau difenilsulfonei astfel că produși cu formula generală:



ar putea prezenta interes și din acest punct de vedere.

Din clasa 4 — fenoxidifeniltioeterului se cunosc doar un număr foarte mic de reprezentanți, care au fost sintetizați în scopul unor studii de spectroscopie în I.R. și U.V. (2—6).

În vederea urmăririi proprietăților farmacodinamice ale unor produși din această serie, în această lucrare se prezintă sinteza și rezultatul încercărilor preliminare asupra proprietăților antimicrobiene efectuate pe noi derivați ai 4 — fenoxidifeniltioeterului (A) respectiv 4 — fenoxidifenilsulfonei (B).

Pornind de la sarea de potasiu a p-mercaptodifenileterului și p-bromacetofenonă, printr-o reacție Ullman s-a obținut 4'-fenoxi-4-acetildifeniltioeterul (I), care în condițiile reacției King prin intermediul sării de piridiniu (II), a fost transformat în 4'-fenoxi-4-carboxidifeniltioeterul (III).

4'-fenoxi-4-carboxidifeniltioeterul a fost caracterizat prin transformare în clorura acidă (IV) și amida (V).

De la clorura acidă (IV), prin tratare cu alcoolii corespunzători se obțin esterii metilic (VI) și etilic (VII), compuși ce se pot sintetiza pornind și de la acidul (III) prin tratare cu exces de metanol respectiv etanol în prezență de acid clorhidric gazos. 4'-fenoxi-4-carbmetoxidifeniltioeterul tratat cu hidrat de hidrazină, în metanol se transformă cu randament bun în hidrazida (XIV).

Dacă 4'-fenoxi-4-carbmetoxidifeniltioeterul este redus cu LiAlH_4 va rezulta 4'-fenoxi-4-hidroximetildifeniltioeterul (VIII), de la care cu clorură de tionil se obține clormetilderivatul (IX). Din această substanță prin reacție cu tiouree, a fost sintetizată clorura de izotiouroniu (X).

Acidul (III) prin tratare cu apă oxigenată 30% în acid acetic glacial, se transformă în 4'-fenoxi-4-carboxidifenilsulfona (XI). Același compus se

mai poate obține și printr-o reacție King pornind de la 4'-fenoxi-4-acetildifenilsulfona (XII), prin intermediul sării de piridiniu corespunzătoare (XIII).

În continuare ne-am propus să sintetizăm 4'-fenoxi-4-brommetil-difeniltioeterul, substanță care să servească la obținerea unor săruri de amoniu cuaternar ce urmează să fie comparate din punct de vedere al proprietăților biologice cu sărurile de amoniu analoage sintetizate de la clormetildierivatul (IX). În acest scop am utilizat ca materie primă 4'-fenil-4-metildifeniltioeterul (XV), format printr-o reacție Ullman din p-iodtoluen și sarea de potasiu a p-mercaptodifenileterului care prin oxidare cu perhidrol în acid acetic glacial trece în 4'-fenoxi-4-metildifenilsulfona (XVI). Din (XVI) prin tratare cu N-bromsuccinimidă se obține 4'-fenoxi-4-brommetildifeniltioeterul (XVII), care prin cuaternarizare cu piridină duce la bromura de 4-(p-fenoxifeniltio)benzilpiridiniu (XIX), cu tiouree dă naștere la sarea de izotiouroniu (XVIII) iar cu hexametilentetramina rezultă (XX).

Sulfocianura de potasiu reacționează ușor cu (XVII) rezultând cu randament bun 4'-fenoxi-4-rodanometildifeniltioeterul (XXI). Prin intermediul sărurilor de hexametilentetraminiu (XX) sau (XXIII), folosind reacția Sommelet se obține aldehida corespunzătoare (XXII). 4'-fenoxi-4-formildifeniltioeterul a fost caracterizat prin transformare în 2,4-dinitrofenilhidrazona (XXIV) și oxidare în 4'-fenoxi-4-carboxidifenilsulfona (XI). Acidul (XI) obținut prin oxidarea aldehydei (XXII), nu a dat depresiune a punctului mixt de topire, iar spectrul I.R. este superpozabil cu spectrul aceleași substanțe preparate din acidul (III).

Din 4'-fenoxi-4-carboxidifenilsulfonă prin tratare cu clorură de tionil se prepară clorura acidă (XXV), de la care prin reacție cu alcoolii corespunzători se obțin esterii metilic (XXVI) și etilic (XXVII). Aceeași esteri se pot sintetiza și din acidul (XI) prin tratare cu exces de metanol respectiv etanol în prezența acidului clorhidric gazos. Esterii (XXVI) și (XXVII), rezultă și prin oxidarea cu apă oxigenată 30% în acid acetic glacial a 4'-fenoxi-4-carboxidifeniltioeterului respectiv a 4'-fenoxi-4-carbmetoxidifeniltioeterului.

Din clorura acidă (XXV) cu hidroxid de amoniu se poate obține 4'-fenoxi-4-carbamidodifenilsulfona (XXVIII) produs preparat și prin oxidarea cu apă oxigenată 30% în acid acetic glacial a 4'-fenoxi-4-carbamidodifeniltioeterului (V).

Dintre substanțele sintetizate în această lucrare, bromura de 4-[(p-fenoxifeniltio)]-benzilpiridiniu (XIX) prezintă acțiune antimicrobiană semnificativă față de germeii gram-pozitivi (vezi tabela III).

Testarea activității antimicrobiene „in vitro” s-a făcut prin metoda difuzimetrică pe gel de agar-agar cu discuri de hîrtie de filtru de 6 mm diametru impregnate în soluția de dimetilformamidă a substanței de cercetat (10mg/ml). S-a urmărit inhibiția creșterii culturii microbiene citind distanța în mm, dintre limita discului și marginea zonei de inhibiție.*

* Determinările au fost făcute de Dr. M. Mateescu la institutul „Dr. I. Cantacuzino” din București.

Partea experimentală

Punctele de topire necorectate și analizele substanțelor sintetizate sînt trecute în tabelele I și II.

Sinteza 4'-fenoxi-4-acetildifeniltioeterului (I)

101 g de 4-mercaptodifenileter (7), 28 g hidroxid de potasiu și 100 ml alcool etilic anhidru se refluexază pînă se obține o soluție omogenă. Se adaugă apoi 120 g p-brom-acetofenonă (8) și 1 g oxid cupros amestecul de reacție colorat în galben intens refluxîndu-se pe baie de aer aproximativ 10 ore. După răcire se toarnă în apă cu gheață, se filtrează la trompa de vid și se spală bine cu apă. Se antrenează apoi cu vapori de apă p-bromacetofenona nereacționată. Se filtrează din nou, se spală cu apă, se usucă și se recrystalizează din etanol obținîndu-se cristale de culoare galben pal cu randament de 81%. O probă analitică după recrystalizări repetate din etanol dă un produs cristalin alb cu p.t. = 76,5° — 77°.

Spectrul I.R. (KBr): (c = 0) 1690 cm⁻¹; (c-0-c) 1255 cm⁻¹

Sinteza 4'-fenoxi-4-(ω-iod-piridiniuacetil)-difenil-tioeterului (II)

Un amestec format din 18 g (I), 18 g iod pulverizat și 40 ml piridină anhidră se refluexază încet 1,5 ore cu agitare ocazională, după aproximativ o oră începînd să apară cristale galbene ale sării de piridiniu. Amestecul de reacție se lasă să se răcească, apoi se toarnă în aproximativ 80 ml. etanol. Cristalele depuse se filtrează, se spală cu apă și apoi cu etanol, se usucă în etuvă la 100° rezultînd 20 g sare de piridiniu p.t. = 168° — 169°. Din apele alcoolice rezultă prin concentrare încă 13 g produs cu p.t. = 162° — 166°.

După două recrystalizări succesive din etanol rezultă o substanță cristalină aciculară de culoare galben deschis cu p.t. = 194° — 195°.

Sinteza 4'-fenoxi-4-carboxidifeniltioeterului (III)

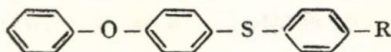
28 g sare de piridiniu (II), 18 g hidroxid de sodiu și 280 ml. apă distilată se încălzesc pe baie de apă la fierbere timp de 80—90 minute cu agitare ocazională. Treptat soluția se omogenizează devenind de culoare brună închisă. Final se neutralizează cu acid clorhidric concentrat, răcindu-se la gheață. Precipitatul format este filtrat la trompa de vid, este spălat cu apă și uscat la etuvă la 100°C.

Rezultă 20 g produs granular de culoare bej cu p.t. = 195° — 199°. Recrystalizat din acid acetic glacial dă un produs cristalin alb cu p.t. = 202°. Randament 50%

Sinteza clorurii acide a 4'-fenoxi-4-carboxidifeniltioeterului (IV)

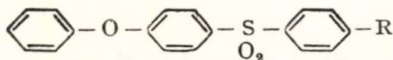
Într-un balon de 100 ml prevăzut cu tub de clorură de calciu, se pun 10 g 4'-fenoxi-4-carboxidifeniltioeter (III), 30 ml. benzen anhidru și 20 ml clorură de tionil.

Tabelul I



Nr. crt.	- R -	M	Calculat			Găsit		
			C%	H%	S%	C%	H%	S%
I.	-COCH ₃	320,39	74,97	5,02	10,00	74,79	4,90	9,90
II.	-COCH ₂ Py ⁺ I ⁻	526,38	—	—	6,11	—	—	5,92
III.	-COOH	322,37	70,78	4,37	6,1	70,6	4,28	6,0
IV.	-COCl	340,81	—	—	9,40	—	—	9,25
V.	-CONH ₂	321,38	—	—	9,97	—	—	9,68
VI.	-COOCH ₃	336,39	—	—	9,53	—	—	9,72
VII.	-COOC ₂ H ₅	350,41	—	—	9,14	—	—	8,98
VIII.	-CH ₂ O ⁺	308,38	—	—	10,03	—	—	9,80
IX.	-CH ₂ Cl	326,83	69,82	4,62	9,80	69,69	4,50	9,68
X.	-CH ₂ -S-C(NH ₂) ₂ ⁺ Br ⁻	402,94	—	—	7,95	—	—	7,74
XIV.	-CONHNNH ₂	336,41	—	—	9,51	—	—	9,72
XV.	-CH ₃	292,38	—	—	10,96	—	—	11,15
XVII.	-CH ₂ Br	371,28	—	—	8,6	—	—	8,61
XVIII.	-CH ₂ -S-C(NH ₂) ₂ ⁺ Cl ⁻	447,39	—	—	7,16	—	—	7,50
XIX.	-CH ₂ Py ⁺ Br ⁻	450,37	—	—	7,11	—	—	7,42
XX.	-CH ₂ N ₄ (CH ₂) ₆ ⁺ Br ⁻	—	—	—	—	—	—	—
XXI.	-CH ₂ SCN	349,45	—	—	9,17	—	—	9,30
XXII.	-CHO	306,36	—	—	10,04	—	—	10,49
XXIII.	-CH ₂ N ₄ (CH ₂) ₆ ⁺ Cl ⁻	—	—	—	—	—	—	—
XXIV.	-CH=N-NHC ₆ H ₅ (NO ₂) ₂	486,48	—	—	6,59	—	—	6,65

Tabelul II



Nr. crt.	- R -	M	Calculat			Găsit		
			C%	H%	S%	C%	H%	S%
XI.	-COOH	322,36	—	—	9,04	—	—	9,20
XII.	-COCH ₃	352,38	68,16	4,57	9,1	68,00	4,46	9,03
XIII.	-COCH ₂ Py ⁺ I ⁻	557,37	—	—	5,7	—	—	5,46
XVI.	-CH ₃	324,39	70,34	4,96	9,57	70,00	5,14	9,69
XXV.	-COCl	372,81	—	—	8,60	—	—	8,56
XXVI.	-COOCH ₃	368,38	—	—	8,70	—	—	8,32
XXVII.	-COO ₂ H ₅	382,4	—	—	8,38	—	—	8,22
XXVIII.	-CONH ₂	353,39	—	—	9,72	—	—	9,80

Amestecul de culoare brună se încălzește pe baie de apă la 35—40° pînă totul trece în soluție. Se îndepărtează apoi la trompă de vid (pe baie) benzenul și clorura de tionil nereacționată. Masa neagră cleioasă se extrage cu benzină de extracție (3 × 50 ml), se fierbe cu puțin cărbune și se filtrează.

Tabelul III

Tulpina	Substanța					
	VI	X	XVIII	XIX	XXI	XXIV
Stafilecoc 517	—	—	—	5	—	—
Stafilecoc 1645	—	—	—	2	—	—
Stafilecoc 313	—	—	—	4	—	—
Stafilecoc 32266	—	—	—	1	—	—
Stafilecoc 3220	—	—	—	6	—	—
Bacilus lentus	—	—	—	2	—	—
Proteus 34339	—	—	—	0,5	—	—
Proteus 9123	—	—	—	0,5	—	—
Proteus 34399	—	—	—	—	—	—
Enterococ 29562	—	—	—	2	—	—

După concentrarea și evaporarea la sec a solventului rezultă un produs uleios galben, viscos. Pentru purificare nu se recomandă distilarea în vid pierderile fiind foarte mari, din care cauză produsul uleios se solvă în 50 ml benzen anhidru care apoi este turnat în 300 ml eter de petrol. Se filtrează suspensia formată, filtratul se fierbe cu cărbune activ, se filtrează din nou și se evaporă la sec. Se obțin 7,6 g produs cristalin alb gălbui cu punct de topire $64,5^{\circ} - 65^{\circ}$ randamentul fiind de 72%.

Spectru I.R. (KBr) ($C=O$) 1770 cm^{-1} ; ($C-O-C$) 1240 cm^{-1} ;

Sinteza 4'-fenoxi-4-carbamidodifeniltioeterului (V)

Substanța a fost obținută introducând clorura acidă a 4'-fenoxi-4-carboxidifeniltioeterului (IV), în mici porțiuni sub agitare în exces de hidroxid de amoniu concentrat. Precipitatul depus este apoi filtrat, spălat bine cu apă și uscat, rezultând un produs cristalin alb cu randament de 99%. P.t. = $179^{\circ} - 180^{\circ}$ (recristalizat din benzen)

Sinteza 4'-fenoxi-4-carbmetoxidifeniltioeterului (VI)

a) Într-o soluție formată din 2 g (III) dizolvat la cald în aproximativ 150 ml metanol anhidru, se barbotează timp de 6 ore un curent de acid clorhidric gazos anhidru. Se evaporă cea mai mare parte din alcoolul metilic și se răcește la gheață. Cristalele obținute sînt filtrate la trompa de vid, spălate cu apă și uscate rezultînd un produs de culoare bej cu p.t. = $83^{\circ} - 85^{\circ}$.

Pentru purificare se solvă produsul brut în eter etilic, se filtrează, se fierbe cu puțin cărbune și se filtrează din nou, după evaporarea solventului obținîndu-se un produs cu p.t. = $94^{\circ} - 95^{\circ}$;

b) același ester se obține tratînd 1 g din clorura acidă (IV) cu metanol anhidru în exces (reacția se efectuează la cald deoarece la rece clorura acidă este foarte puțin solubilă). După prelucrarea obișnuită rezultă aproximativ 1 g de (VI) cu p.t. = $92^{\circ} - 93^{\circ}$.

Sinteza 4'-fenoxi-4-carbetoxidifeniltioeterului (VII)

Acest compus se obține prin ambele metode (a și b) analog cu sinteza esterului (VI), folosind însă etanol anhidru. Produsul brut are p.t. = 30° — 32° cu randament de 96%. După recristalizare din etanol rezultă un produs cristalin de culoare albă cu p.t. = 34° — 35°.

Sinteza 4'-fenoxi-4-hidroxiimetildifeniltioeterului (VIII)

9,5 g de 4'-fenoxi-4-carbmetoxidifeniltioeter dizolvat în 200 ml eter etilic anhidru, se picură la temperatura camerei sub agitare într-o suspensie de 5 g LiAlH_4 în 100 ml eter etilic anhidru. Adăugarea durează 30 minute, după care se refluxează încă 15 minute. Apoi sub agitare și o bună răcire se adaugă în picături 100 ml apă distilată, apoi acid sulfuric 10% până la completa dizolvare a precipitatului de hidroxid de aluminiu. Se toarnă în pîlnia de separare, se spală stratul eteric cu hidroxid de sodiu 5% și apoi de câteva ori cu apă. După uscare pe sulfat de sodiu anhidru și evaporarea eterului se obțin 7 g (VIII) cu p.t. = 104° — 105°.

Recristalizat din benzen se obține un produs alb cristalin cu p.t. = 107° — 107,5°.

Sinteza 4'-fenoxi-4-clormetildifeniltioeterului (IX)

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu tub de clorură de calciu se introduc 5 g (VIII), 25 ml benzen anhidru (se formează o suspensie) și 10 ml clorură de tionil. Se încălzește pe baie de apă la 35° — 40° agitînd continuu pînă totul trece în soluție. Se lasă în repaus 30—45 de minute apoi se îndepărtează la trompă benzenul și clorura de tionil în exces. Rezultă o masă vîscoasă de culoare cenușiu închis care se extrage cu benzină de extracție (3×10 ml), se fierbe cu cărbune și se filtrează. După evaporarea la sec cristalele culese pe Büchner se spală cu atenție cu puțină benzină de extracție și se usucă la presiune scăzută pe clorură de calciu anhidră. Rezultă 3,3 g (randament 62%) produs cristalin alb murdar cu p.t. = 63,5° — 64°.

După recristalizare din benzină de extracție rezultă un produs cristalin de culoare alb-gălbui cu p.t. = 63° — 63,5°.

Sinteza clorurii de S — [4-(p-fenoxifeniltio)] benzil-izotiouoniu (X)

Se refluxează încet pe baie de apă timp de 30 minute un amestec format din 1 g 4'-fenoxi-4-clormetildifeniltioeter (IX) dizolvat în 10 ml acetonă și 0,3 g tiouree pînă cînd începe să precipite compusul. Se lasă puțin, se filtrează apoi cristalele se spală cu puțină acetonă și se usucă. Se recristalizează din acetonă obținîndu-se aproximativ 1 g de cristale albe cu p.t. = 165° — 166°.

Sinteza 4'-fenoxi-4-carboxidifenilsulfonei (XI)

a) Într-un balon de 250 ml se încălzește pe baie de apă la fierbere un amestec format din 11 g 4'-fenoxi-4-(ω -iodpiridiniuacetil)-difenilsulfonă (XIII),

cu o soluție formată din 4,9 g hidroxid de sodiu și 200 ml apă distilată. După 30—40 minute totul trece în soluție obținându-se un lichid de culoare brun-roșcată. Încălzirea a durat 70 minute. Amestecul de reacție este apoi lăsat să se răcească puțin și sub agitare se neutralizează cu acid clorhidric concentrat când precipită acidul (XI). Se filtrează la trompă, se spală bine cu apă și final se usucă în etuvă la 80°. Rezultă 6 g pulbere de culoare alb murdară cu randament de 86% iar p.t = 262° — 263°.

b) Într-un balon de 50 ml se introduc 2 g de (III) 8 ml acid acetic glacial și 4 ml apă oxigenată 30%. Amestecul de reacție se încălzește pe baie de apă când are loc o reacție energetică și totul trece în soluție. După aproximativ 5 minute de reflux începe să precipite compusul (XI) sub formă de cristale albe. Se continuă încălzirea pe baie de apă încă 50 de minute. După răcire se filtrează cristalele depuse, se spală cu apă apoi se usucă în etuvă la 80°, obținându-se un produs alb cristalin cu p.t = 262° — 263° fără depresiune cu punctul de topire al acidului obținut după metoda a. Randament = 96%.

c) Se încălzește la reflux slab timp de o oră un amestec format din 4 ml acid acetic glacial, 2 ml apă oxigenată 30% și 1 g 4'-fenoxi-4-formildifeniltioeter. Se răcește la gheață cristalele depuse filtrându-se la trompă. Se spală bine cu apă și se usucă în etuvă la 80° obținându-se un produs alb cristalin cu p.t = 263° — 265°. Randament = 98%.

Sinteza 4'-fenoxi-4-acetildifenilsulfonei (XII)

Se încălzesc pe baie de aer un amestec format din 9 g de 4'-fenoxi-4-acetildifeniltioeter (I) 36 ml acid acetic glacial și 18 ml apă oxigenată 30%. Se refluxază aproximativ 10 minute și totul trece în soluție. Se continuă refluxarea aproximativ 2 ore. Se răcește la gheață, iar cristalele depuse pe Büchner se spală cu apă, apoi se usucă în etuvă la 80° obținându-se 9,9 g substanță cristalină de culoare albă cu p.t = 127° — 130° (înmuiere la 124°) cu randament de 98%. Se recrystalizează din etanol anhidru și se obține o substanță albă cristalină cu p.t = 128° — 129°.

Spectru I.R. (KBr): (SO_2) 560, 580, 1160, 1300, 1370 cm^{-1} ;

(C=O) 1700 cm^{-1} ; (C—O—C) 1260 cm^{-1} .

Sinteza 4'-fenoxi-4-(ω -iod-piridiniuacetil)-difenil-sulfonei (XIII)

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu un refrigerent ascendent se introduc 12 g (XII), 25 ml piridină anhidră și 12 g iod pulverizat. Se agită totul pînă trece în soluție și apoi se refluxează foarte lent cu agitare ocazională aproximativ 90 minute. Amestecul de reacție este turnat apoi în 50 ml etanol, se filtrează, se spală cu apă, apoi cu puțin alcool obținându-se 25 g produs cristalin de culoare galben-portocaliu cu p.t = 117° — 121°. Randament 80,6%.

Recrystalizat din etanol produsul de culoare gălbuie are p.t = 156° — 158°.

Sinteza hidrazidei 4'-fenoxi-4-carboxidifeniltioeterului (XIV)

Un amestec format din 12 g (VI), 150 ml metanol și 12 ml $\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 98% se refluxează aproximativ 1 oră pe baie de apă. Se adaptează refrigerent ascendent și se concentrează pînă cînd se ajunge la volumul de 50 ml. Se refluxează aproximativ 3 ore, iar după răcire amestecul de reacție se prinde în masă. După recristalizare din metanol se obține un produs cu p.t = $129^\circ - 130^\circ$ și randament de 80%.

Sinteza 4'-fenoxi-4-metil-difeniltioeterului (XV)

Se introduc într-un balon de 250 ml prevăzut cu agitator și refrigerent ascendent 41 g p-mercaptodifenileter (2), 11, 3 g hidroxid de potasiu și 50 ml etanol anhidru. Se încălzește pînă amestecul devine omogen, apoi se adaugă 1 g oxid cupros și 100 g p-iod toluen. Se refluxează pe sită sub agitare aproximativ 12 ore. Amestecul de reacție se toarnă în apă, granulele obținute se zdrobesc, se filtrează la trompă și se spală cu apă.

Se antrenează apoi cu vapori de apă excesul de p-iodtoluen, iar produsul gălbui din balonul de antrenare se toarnă pe gheață și cristalele obținute sînt filtrate la trompă.

Din produsul brut de culoare gălbuie după două recristalizări din apă etanol 1 : 1, filtrare și uscare, se obțin 41 g produs cristalin foite albe strălucitoare cu p.t = $41^\circ - 42^\circ$ și randament = 70%.

Sinteza 4'-fenoxi-4-metildifenilsulfonei (XVI)

Se amestecă 5 g (XV), 25 ml acid acetic glacial, 15 ml apă oxigenată 30% și se încălzesc încet pe sită. După aproximativ 15 minute de la începerea încălzirii are loc o reacție energetică, uleiul galben separat inițial dispare și se formează un precipitat alb-cristalin. Se continuă încălzirea încă 40—45 minute, se răcește bine la gheață și cristalele obținute se filtrează la trompă, se spală cu acid acetic rece. După uscare se obțin 5 g de produs cristalin-alb cu p.t = $149^\circ - 150^\circ$ cu contracție la 140° . Randament = 91%.

Sinteza 4'-fenoxi-4-brommetildifeniltioeterului (XVII)

Într-un balon de 250 ml se introduc 125 ml tetraclorură de carbon anhidră, 19 g (XV) 11,7 g N-brom succinimidă și 100 mg azobisisobutironitril. Se refluxează timp de 5 ore folosind ca sursă de încălzire și iluminare un bec de 200 W. Se răcește, se filtrează succinimida depusă, iar filtratul se evaporă. Rezultă aproximativ 21 g produs brut cu p.t = $60^\circ - 65^\circ$. După 2 recristalizări din benzină de extracție se obțin cristale albe cu p.t = $81^\circ - 82^\circ$ și randament de 80%.

Sinteza bromurii de S-[4-(p-fenoxifeniltio)] benzilzotiouroniu (XVIII)

Într-un balon cu fund rotund de 50 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se adaugă 1 g (XVII) dizolvat în 8 ml acetonă anhidră și 0,2 g tiouree.

Se încălzește ușor pe baia de apă 10—15 minute, se răcește și se separă un precipitat de culoare gălbuie cu p.t = 178° — 180° și randament 98%.

După o recristalizare din etanol se obține un produs alb-cristalin cu p.t = 187° — 188°.

Sinteza bromurii de [4-(p-fenoxifeniltio)] benzilpiridiniu (XIX)

Se dizolvă un gram de (XVII) în 5 ml acetonă anhidră conținând 0,1 ml piridină anhidră. Se lasă să stea 5 ore cu agitare ocazională. Cristalele obținute se filtrează, se usucă în etuvă la 80°. P.t. = 186° — 188°.

Sinteza bromurii de 4-[(p-fenoxifeniltio)] benzilurotropiniu (XX)

Un amestec format din 11,1 g (XVII), 4,2 g urotropină și 30 ml cloroform se refluxează într-un balon de 100 ml timp de 2 ore.

Se îndepărtează excesul de cloroform, iar rezidiul se reia cu puțină acetonă și se filtrează la trompă. Rezultă 11 g produs cu p.t = 197° — 199° (descompunere), care fără altă purificare se folosește la sinteza aldehidei (XXII).

Sinteza 4'-fenoxi-4-rodanometildifeniltioeterului (XXI)

Se dizolvă 1 g (XVII) în 10 ml metanol anhidru peste care se adaugă 0,26 g sulfocianură de potasiu. Se refluxează slab aproximativ 15—20 minute, se răcește la gheață, apoi se filtrează la vid cristalele obținute. Produsul brut are p.t = 114° — 116° și randament de 98%.

După o recristalizare din metanol rezultă un produs alb-cristalin cu p.t = 116°—117°

Spectrul I.R.(KBr): (2H)850 cm⁻¹; (C—O—C)1255cm⁻¹; (SCN)2155 cm⁻¹

Sinteza 4'-fenoxi-4-formildifeniltioeterului (XXII)

Se refluxează timp de 2 ore un amestec format din 11 g (XX) cu 100 ml acid acetic 1 : 1 adus la p.H 3—3,5 cu soluție de NaOH 30%. La răcire se depune un ulei galben care se extrage cu clorură de metilen, se spală cu apă, cu soluție de carbonat de sodiu 5% și apoi iar cu apă.

După uscare pe clorură de calciu, filtrare și evaporarea solventului se adaugă 1—2 ml benzină de extracție. Se filtrează pe Büchner produsul cristalin de culoare alb-gălbuie (aproximativ 3 g) cu p.t = 56° — 57°. În mod analog rezultă același produs prin hidroliza compusului (XXIII).

Spectrul I.R.(KBr)(2H)850cm⁻¹; C—O—C)1250cm⁻¹; (CHO)1710cm⁻¹

Sinteza cloruri de 4-(p-fenoxifeniltio) benzilurotropiniu (XXIII)

Se refluxează 2 ore, 3,26 g 4'-fenoxi-4-clormetildifeniltioeter, 1,2 g urotropină și 10 ml cloroform. După îndepărtarea excesului de cloroform, se reia cu puțină acetonă și se filtrează la trompă. Rezultă 3 g produs cu p.t = 196° — 199° (descompunere).

Sinteza 2,4-dinitrofenilhidrazonei 4'-fenoxi-4-formil difeniltioeterului (XXIV)

Produsul a fost obținut tratând soluția alcoolică a aldehidei (XXII) cu o soluție de 2,4 dinitrofenilhidrazină în etanol — acid fosforic. Hidrazona de culoare roșu-orange are p.t = 220° (la 211° culoarea devine brună). Randament 98%.

Sinteza clorurii acide a 4'-fenoxi-4-carboxidifenil-sulfonei (XXV)

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu tub de clorură de calciu se introduc 10 g de (XI), 32 ml benzen anhidru, 25 ml clorură de tionil.

Amestecul (de culoare închisă) se încălzește pe baie de apă la 40°—50° pînă totul trece în soluție. Se îndepărtează apoi la trompă benzenul și clorura de tionil nereacționată.

Se extrage cu benzină de extracție (3 × 50 ml), se fierbe cu cărbune și se filtrează. După prelucrarea obișnuită și recristalizare din eter de petrol rezultă un produs alb-gălbui cu p.t = 123° — 124°.

Sinteza 4'-fenoxi-4-carbmetoxidifenilsulfonei (XXVI)

a) Produsul se obține tratînd 1 g clorură acidă (XXV) cu metanol anhidru în exces la cald. După evaporarea solventului rezultă un gram de produs care recristalizat din metanol are p.t = 115° — 116°.

b) Același ester se obține prin barbotarea timp de 6 ore a unui curent de acid clorhidric gazos anhidru într-o soluție de 2 g (XI) solvit într-o cantitate minimă de metanol anhidru. După prelucrarea obișnuită rezultă un produs cu p.t = 114,8° — 115,8°.

c) Se refluxează încet aproximativ o oră un amestec de (VI), 6 ml acid acetic glacial și 2 ml apă oxigenată 30%. După prelucrarea obișnuită rezultă un produs cu p.t = 115° — 116°. Randament 96%.

Sinteza 4'-fenoxi-4-carbetoxidifenilsulfonei (XXVII)

Produsul a fost sintetizat lucrînd în mod analog ca la compusul (XXVI) obținîndu-se un produs cu p.t = 69° — 71°.

Sinteza 4'-fenoxi-4-carbamidodifenilsulfonei (XXVIII)

Substanța se obține introducînd clorura acidă a (XXV) în mici porțiuni sub agitare în soluție de hidroxid de amoniu. Precipitatul depus se filtrează la trompă, se spală cu apă și se usucă. Rezultă o pulbere de culoare albă cu p.t = 227° — 229°. Randament 90%.

Același produs rezultă și dacă se oxidează (V) cu apă oxigenată 30% în acid acetic glacial.

BIBLIOGRAFIE

1. Monsanto Co., Brevet olandez 6513685 oct. 24, 1966; Chem. Abstr.; 67, 21668 (1967)
2. A. Arcoria și R. Passerini: Ricerca scient., 28, 1842 (1958)
3. A. Arcoria și R. Passerini: Ricerca scient., 27, 2106 (1957)
4. N. Marziano și G. Montando: Ricerca scient., 37, 87 (1961)
5. N. Marziano, G. Montando și R. Passerini: Anelli di chimica, 52, 121 (1962)
6. N. Marziano, G. Montando și S. Trovato: Bull. Acad. Gioenia di Scienze nat. Catania, 8, 265 (1964)
7. A. Arcoria și R. Passerini: Ricerca scient., 28, 1843 (1958)
8. A. Vogel, „Practical organic Chemistry“, 3 Edition, Logmans, London, 1966, p. 732

18-XII-1970

Catedra de chimie organică, Universitatea București
Catedra de chimie generală, Institutul pedagogic Pitești

СИНТЕЗЫ В КЛАССЕ 4 — ФЕНОХИДИФЕНИЛТИОЭФИРА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В этой работе были синтезированы 26 новых веществ из класса 4-фенохидифенилтиоэфира и 4-фенохидифенилсульфона, с целью исследования их физиологического действия. Вещество XIX имеет антимикробное действие к бактериям грамм-положительным.

SYNTHÈSES DANS LA CLASSE 4-PHENOXIDIFENILTIOETHER

RÉSUMÉ

Dans cet ouvrage on a synthétisé 26 nouvelles substances de la classe 4-phenoxidifeni-thioeter et 4-phenoxidifeniilsulfon dans le but de l'étude de leur activité phisyologique:

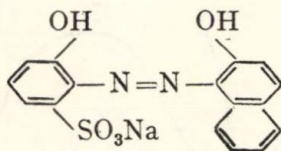
La substance XIX presente une activité antimicrobienne en vers les germes gram — positifs.

STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL SISTEMULUI UO_2^{2+} — SAREA DE SODIU A ACIDULUI 1-FENOL-4-SULFONIC-AZO-2-HIDROXINAFTIL

G. R. POPA, L. VLĂDESCU-DINOIU, V. CROITORU

Prezenta lucrare cuprinde studierea factorilor care influențează reacția de culoare dintre ionul UO_2^{2+} și sarea de sodiu a acidului 1-fenol-4-sulfonic-azo-2-hidroxinafteil, utilizând ca mijloc de cercetare metoda spectrofotometrică. Stabilirea condițiilor optime de formare a combinației complexe a permis instituirea unei metode spectrofotometrice selective pentru determinarea cantitativă a ionului uranil. Au fost cercetate, de asemenea, compoziția și stabilitatea complexului rezultat.

Reactivul organic folosit, cunoscut sub denumirea comercială de Solocrom Violet RS, cu formula



a mai fost utilizat pentru determinarea spectrofotometrică a molibdenului [1], zirconului [2, 3], cromului [4], galiului [5], aluminiului [6] și indiumului [7]

Partea experimentală

Reactivi

- Soluție în apă de azotat de uranil, Merck (p.a.),
- soluție în apă de Solocrom Violet RS, Serva,
- soluție tampon acid acetic-acetat de sodiu.

Aparate

- Spectrofotometru Zeiss Jena V.S.U.2,
- pH-metru M.V.11 Clamann & Grahnert, Dresden.

Studiul spectrofotometric al factorilor care influențează sistemul de reacție

Soluția apoasă a reactivului la pH între 4 și 6 are culoarea galben-brună, iar compusul UO_2^{2+} — reactiv este roșu-violet, culoare ce apare la rece și se menține stabilă în timp. La încălzirea soluției ce conține reactanții, intensitatea culorii rămâne aceeași.

Lungimea de undă. Variația absorbției optice în funcție de lungimea de undă, a fost cercetată prin trasarea spectrelor de absorbție ale compusului și reactivului față de apă, reprezentate în fig. 1. Pentru determinări s-au ales domeniile de lungimi de undă la care spectrul de absorbție al compusului prezintă o absorbție optică mai mare decât cel al reactivului. S-a lucrat la următoarele lungimi de undă: 365 m μ și 580 m μ , utilizându-se drept probe martor, soluție de reactiv.

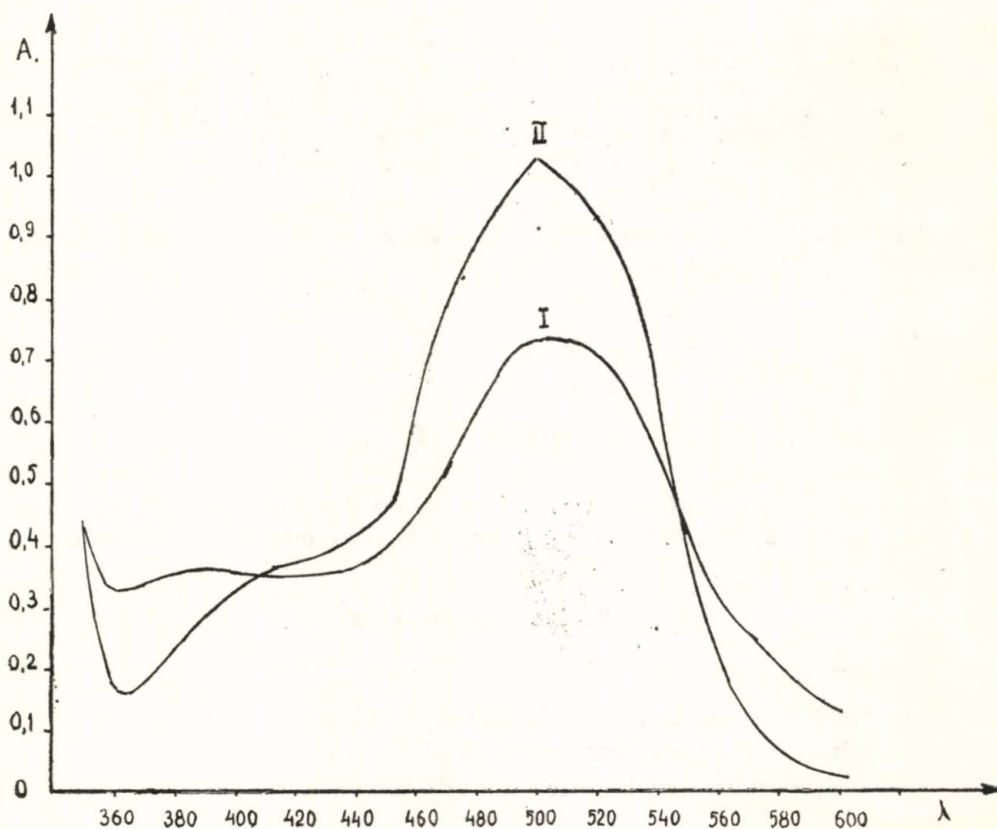


Fig. 1. Curbele de absorbție optică

I. Curba de absorbție a compusului față de apă

II. Curba de absorbție a reactivului față de apă (1 cm³ sol. UO_2^{2+} 10⁻³ M + 6 cm³ R 10⁻³ M, pH 5, 6 balon cotat de 25 cm³)

pH-ul soluției. Cercetarea modului în care variază absorbția optică a compusului în funcție de modificarea pH-ului a arătat că odată cu mărirea acestuia, crește și intensitatea de absorbție a compusului, pînă la un anumit pH ($\text{pH} = 5$ pentru $\lambda = 580 \text{ m}\mu$ și $\text{pH} = 5,6$ pentru $\lambda = 365 \text{ m}\mu$) după care se menține constantă (fig. 2). Nu s-a lucrat la un pH mai mare decît 6,2.

Determinările ulterioare au fost făcute la $\text{pH} = 5,6$, realizat cu amestec tampon acid acetic — acetat de sodiu.

Concentrația reactivului. Cînd se modifică concentrația în reactiv, păstrîndu-se însă constantă concentrația în ioni UO_2^{2+} , se constată că absorbția optică a compusului format crește simțitor pînă la raportul $\text{UO}_2^{2+}/\text{R} = 1/2$ (fig. 3). Pentru a favoriza deplasarea echilibrului de reacție spre formarea combinației complexe s-a întrebuițat un exces de reactiv, astfel încît raportul de mai sus să corespundă valorii $1/8$.

Influența timpului. După cum se poate observa din fig. 4, după cinci minute de la amestecarea reactanților (timp afectat pregătirii probelor), absorbția optică se menține constantă un timp indefinit (s-au făcut măsurători și după 15 zile). Încălzirea probelor la 100°C nu aduce modificări ale absorbției optice.

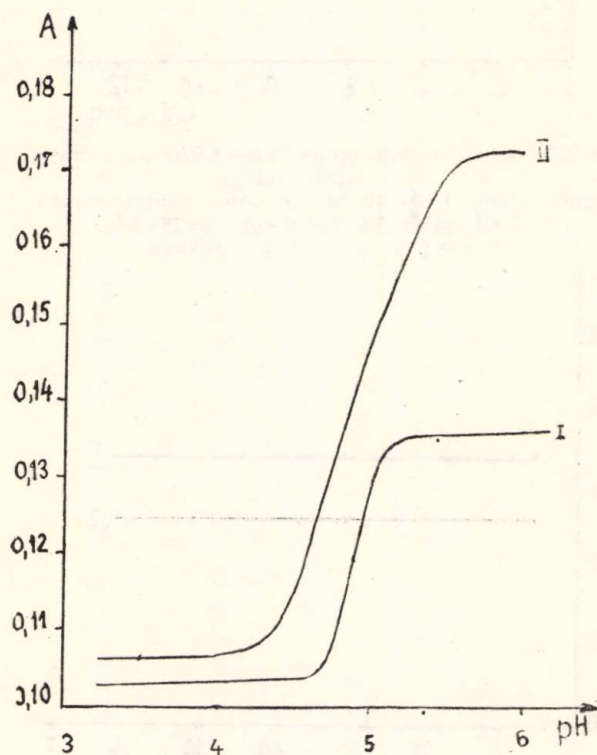


Fig. 2. Variația absorbției optice în funcție de pH (1 cm^3 sol. $\text{UO}_2^{2+} + 6 \text{ cm}^3 \text{ R } 10^{-3}\text{M}$, balon cotat de 25 cm^3)
 I. $\lambda = 580 \text{ m}\mu$
 II. $\lambda = 365 \text{ m}\mu$

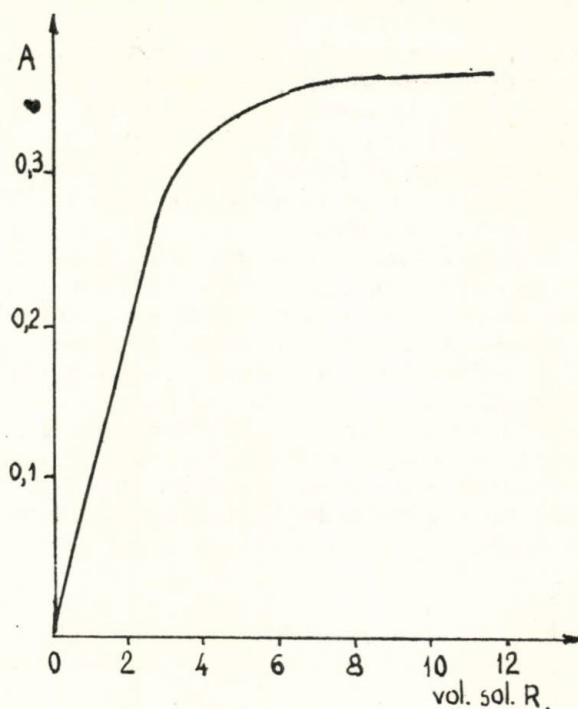


Fig. 3. Variația absorbției optice în funcție de concentrația reactivului.

(1 cm³ soluție UO_2^{2+} 10^{-3}M + diferite cantități reactiv 10^{-3}M , pH = 5,6, balon cotat de 25 cm³)
I. $\lambda = 580 \text{ m}\mu$; II. $\lambda = 365 \text{ m}\mu$

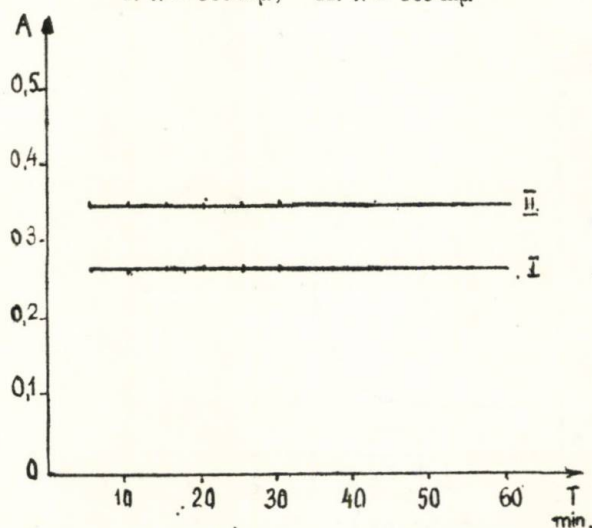


Fig. 4. Variația absorbției optice cu timpul (2 cm³ sol. UO_2^{2+} + 6 cm³ R 10^{-3}M , pH = 5,6, balon cotat 25 cm³)
I. $\lambda = 580 \text{ m}\mu$; II. $\lambda = 365 \text{ m}\mu$

Curba de etalonare. Pentru trasarea curbei absorbție optică-concentrația ionului UO_2^{2+} , s-a măsurat absorbția optică pentru diferite concentrații cunoscute de UO_2^{2+} , în condițiile stabilite mai sus. În acest scop, s-au luat în balo-nașe cotate de 25 cm³, volume variabile dintr-o soluție de azotat de uranil 10^{-3} M la care s-au adăugat 8 cm³ soluție de reactiv 10^{-3} M și s-a completat la semn cu soluție tampon acid acetic-acetat de sodiu cu pH = 5,6. După omogenizarea probelor s-au făcut măsurătorile la spectrofotometru, utilizând cuve de 1 cm grosime. S-a întrebuițat ca probă martor soluție de reactiv prelucrată în același mod ca și probele ce conțin UO_2^{2+} . Rezultatele măsurătorilor sînt prezentate în fig. 5.

Dependența dintre absorbția optică și concentrația ionilor UO_2^{2+} , pentru cele două lungimi de undă la care s-a lucrat ($\lambda = 580 \text{ m}\mu$ și $\lambda = 365 \text{ m}\mu$) este în ambele cazuri perfect lineară. Dreapta obținută, ce trece prin origine, demonstrează verificarea legii Lambert-Beer, pentru limitele de concentrație 2,7 $\mu\text{g UO}_2^{2+}/\text{cm}^3$ și 64,8 $\mu\text{g UO}_2^{2+}/\text{cm}^3$, limite stabilite de performanța aparaturii.

Sensibilitatea metodei, exprimată prin coeficientul molar de absorbție (ϵ) este de 4000 cînd se fac măsurătorile la, $\lambda = 580 \text{ m}\mu$ și de 4500 cînd citirile au fost făcute la, $\lambda = 365 \text{ m}\mu$.

Interferențe. În continuare, a fost studiată influența pe care o are asupra determinării spectrofotometrice a ionului UO_2^{2+} cu reactivul propus, prezența diferiților ioni care se întîlnesc în mod obișnuit alături de UO_2^{2+} în diferite materiale. În acest scop au fost trasate curbele absorbției optice ale ionilor Th^{4+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} în condițiile de lucru stabilite ca optime pentru determinarea cantitativă a uraniului (Fig. 6).

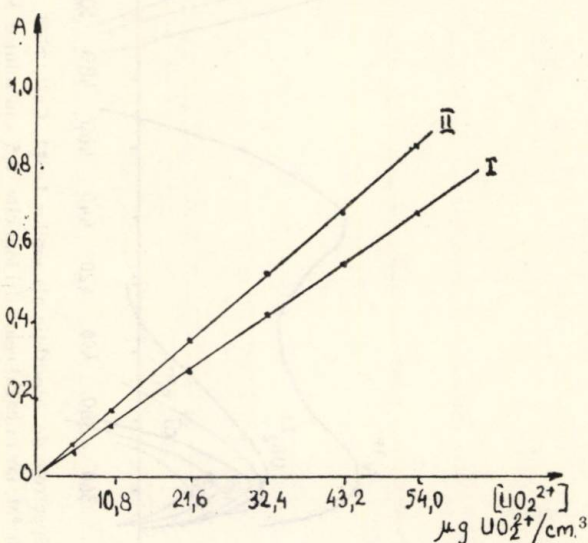


Fig. 5. Variația absorbției optice în funcție de concentrația în ioni UO_2^{2+} (volume variabile de soluție $\text{UO}_2^{2+} 10^{-3} \text{ M} + 8 \text{ cm}^3 \text{ sol R } 10^{-3} \text{ M}$, pH = 5,6)
I. $\lambda = 580 \text{ m}\mu$; II. $\lambda = 365 \text{ m}\mu$.

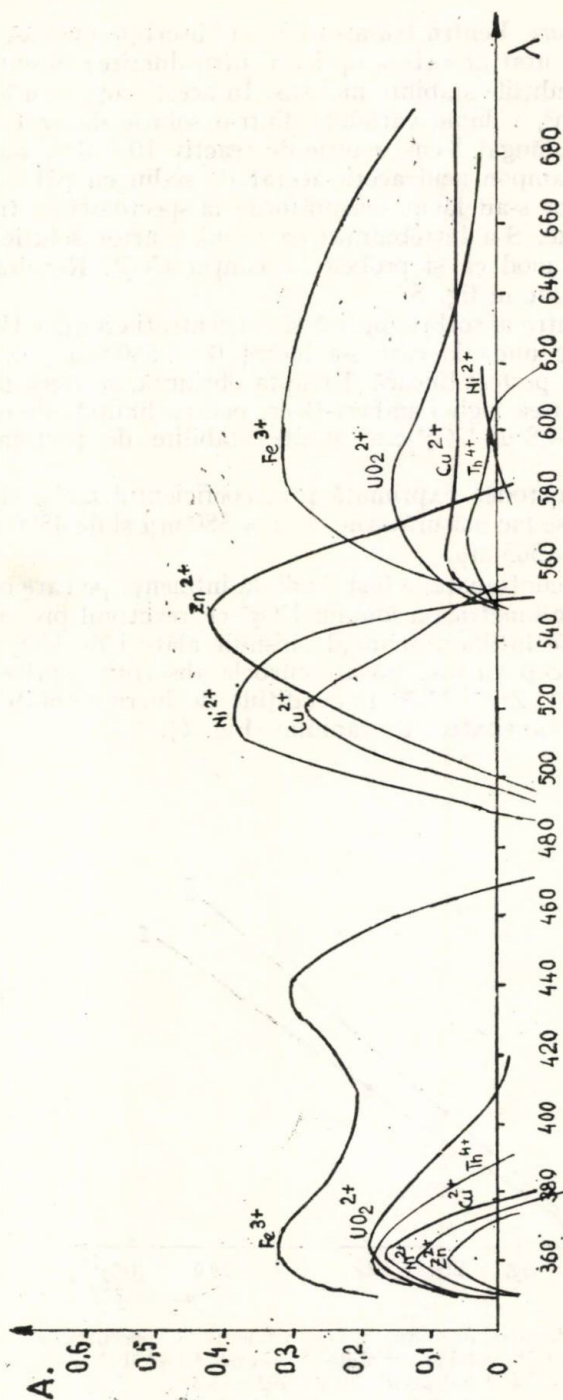


Fig. 6. Spectrele de absorbție ale ionilor UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} și Th^{4+} și Th^{4+} s-au folosit 1 cm^3 soluție 10^{-3}M , iar în cazul celorlalți ioni câte $0,5 \text{ cm}^3$ soluție $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ la care s-au adăugat 6 cm^3 10^{-3}M , în balonașe de 25 cm^3 , $\text{pH} = 5,6$

Pentru stabilirea concentrației limită permise a fiecăruia dintre acești ioni, s-au făcut determinări ale ionului UO_2^{2+} în prezență de cantități variabile de ion străin și s-au găsit următoarele rezultate:

— cuprul interferă începînd de la raportul	$\text{UO}_2^{2+}/\text{Cu}^{2+} = 1/60,$
— nichelul	" " " " $\text{UO}_2^{2+}/\text{Ni}^{2+} = 1/500,$
— zincul	" " " " $\text{UO}_2^{2+}/\text{Zn}^{2+} = 1/500$
— toriul	" " " " $\text{UO}_2^{2+}/\text{Th}^{4+} = 1/100$

De asemenea apare posibilă determinarea uraniului în prezența ionilor Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} și Tl^{3+} cînd se lucrează la, $\lambda = 365 \text{ m}\mu$, la care absorbția acestor ioni este zero.

Prezența ionilor Fe^{3+} și Mn^{2+} jenează determinarea cantitativă a UO_2^{2+} , chiar cînd se găsesc în cantități foarte mici.

Compoziția și stabilitatea combinației complexe formate

Pentru stabilirea compoziției combinației complexe formate între ionul uranil și reactivul organic Solocrom Violet RS, raportul de combinare al reactanților a fost determinat atît prin titrare spectrofotometrică, cît și prin metoda variațiilor continue a lui Job.

În fig. 7 sînt prezentate curbele rezultate prin titrarea spectrofotometrică în cazul în care s-a menținut constantă cantitatea de UO_2^{2+} variîndu-se cantitatea de reactiv, iar în fig. 8 sînt trasate curbele rezultate prin titrare

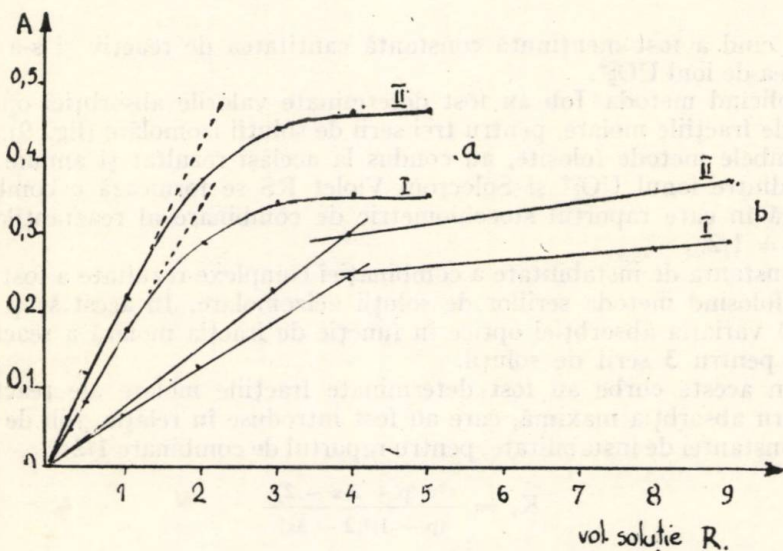


Fig. 7. Titrare spectrofotometrică

a) $(1 \text{ cm}^3 \text{UO}_2^{2+} 2,5 \cdot 10^{-3} \text{M} + \text{R } 2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}, \text{pH} = 5, 6)$

b) $(2 \text{ cm}^3 \text{UO}_2^{2+} 10^{-3} \text{M} + \text{R } 10^{-3} \text{M}, \text{pH} = 5, 6)$

I. $\lambda = 580 \text{ m}\mu$; II. $\lambda = 365 \text{ m}\mu$

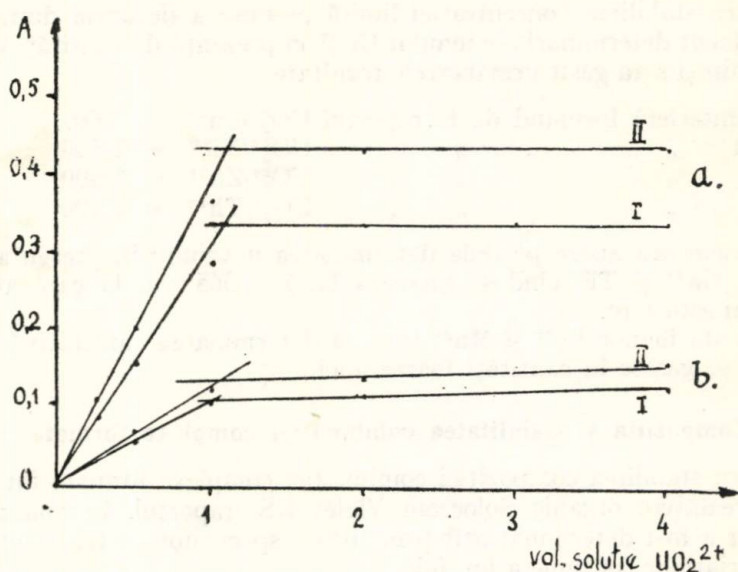


Fig. 8. Titrare spectrofotometrică

a) $2 \text{ cm}^3 \text{ R } 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} + \text{UO}_2^{2+} 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH = 5, 6b) $2 \text{ cm}^3 \text{ R } 10^{-3} \text{ M} + \text{UO}_2^{2+} 10^{-3} \text{ M}$ pH = 5, 6I. $\lambda = 580 \text{ m}\mu$; II. $\lambda = 365 \text{ m}\mu$

inversă, când a fost menținută constantă cantitatea de reactiv și s-a variat cantitatea de ioni UO_2^{2+} .

Aplicând metoda Job au fost determinate valorile absorbției optice în funcție de fracțiile molare, pentru trei serii de soluții izomolare (fig. 9).

Ambele metode folosite, au condus la același rezultat și anume că, în reacția dintre ionul UO_2^{2+} și Solocrom Violet RS se formează o combinație complexă în care raportul stoechiometric de combinare al reactanților este $\text{UO}_2^{2+}/\text{R} = 1/2$.

Constanta de instabilitate a combinației complexe rezultate a fost determinată folosind metoda seriilor de soluții neizomolare. În acest scop a fost urmărită variația absorbției optice în funcție de fracția molară a reactivului (fig. 10) pentru 3 serii de soluții.

Din aceste curbe au fost determinate fracțiile molare ale reactivului (x) pentru absorbția maximă, care au fost introduse în relația Job de calculare a constantei de instabilitate, pentru raportul de combinare $1/2$:

$$K_i = \frac{c^2 p [(p+2)x - 2]^3}{(p-1)^2 (2-3x)}$$

în care: c reprezintă concentrația molară a ionului metalic

p „ raportul C_R/C_M
 x „ fracția molară a reactivului
 K „ constanta de instabilitate

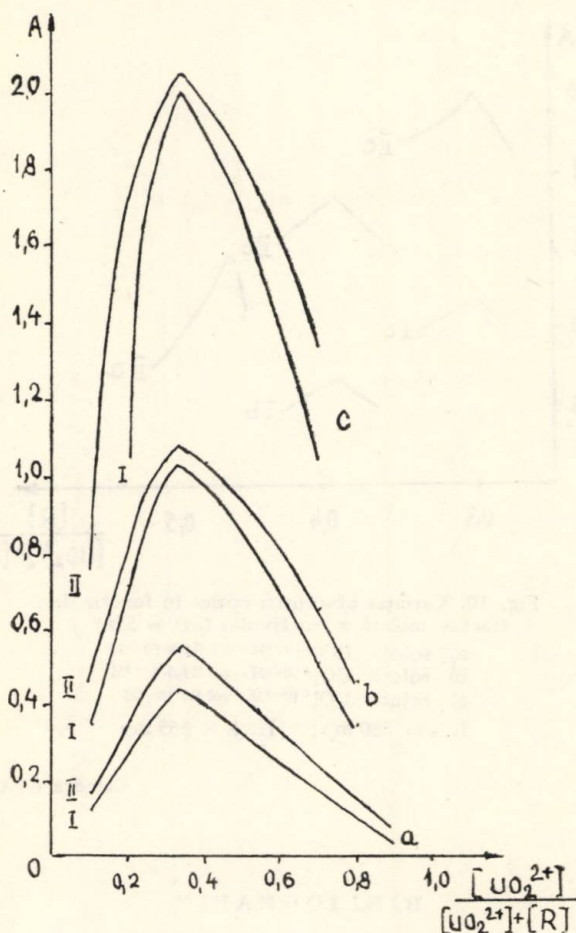


Fig. 9. Variația absorbției optice în funcție de fracția molară a ionului UO_2^{2+} (pH = 5, 6)

I. $\lambda = 580 \text{ m}\mu$; II. $\lambda = 365 \text{ m}\mu$

a) soluții $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

b) soluții $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

c) soluții $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Ținând seama de faptul că se formează un compus binar, valoarea constantei de stabilitate (K) de $1 \cdot 10^9$ denotă o stabilitate suficient de bună.

Tabelul 1

Curba	c	p	x	K_i	K_{im}	K_s
a	10^{-3}	2,5	0,46	$6,2 \cdot 10^{-10}$	$9,7 \cdot 10^{-10}$	$1,03 \cdot 10^9$
b	10^{-3}	3,5	0,39	$2,0 \cdot 10^{-9}$		
c	10^{-3}	5	0,30	$2,8 \cdot 10^{-10}$		

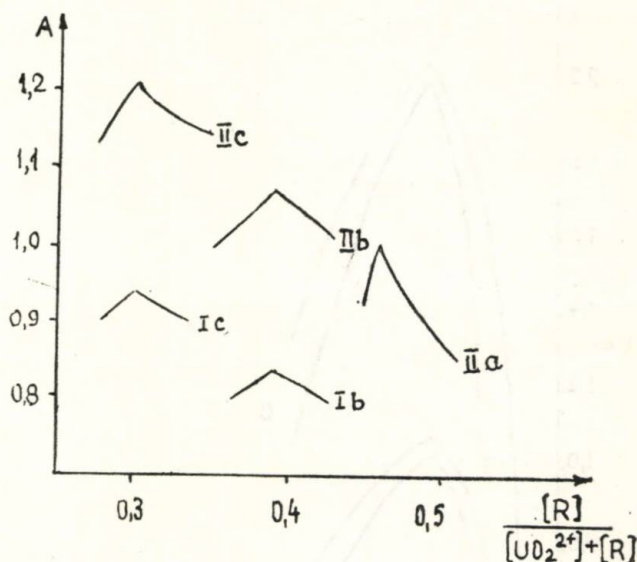


Fig. 10. Variația absorbției optice în funcție de fracția molară a reactivului (pH = 5, 6)

- a) soluție $\text{UO}_2^{2+} 10^{-3}\text{M}$ - sol $\text{R} 2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$
 b) soluție $\text{UO}_2^{2+} 10^{-3}\text{M}$ - sol $\text{R} 3,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$
 c) soluție $\text{UO}_2^{2+} 10^{-3}\text{M}$ - sol $\text{R} 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$
 I. $\lambda = 580 \text{ m}\mu$; II. $\lambda = 365 \text{ m}\mu$

8 ianuarie 1970

Catedra de Chimie Analitică

BIBLIOGRAFIE

1. Korkisch J. și Osman M., Z. Anal. Chem., 171, 107 (1959)
2. Korkisch J. și Osman M., Z. Anal. Chem., 171, 3471 (1959)
3. Korenman I. M., Sheyonova F. R. și Gurleva Z. M., Khim. Tekhnol., 2, 292 (1966)
4. Bentley R. D. și Elder J. P., J. Soc. Dyers Colourists, 72, 332 (1956)
5. Croitoru V. și Nicolae G., Revista de Chimie, sub tipar.
6. Popa Gr., Pleniceanu M. și Croitoru V., Anal. Univ. București, sub tipar.
7. Croitoru V., Revista de Chimie, sub tipar.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМА UO_2^{2+} С НАТРИЕВОЙ СОЛЬ 1-ФЕНОЛ-4-СУЛЬФОНИК-АЗО-2-ГИДРОКСИНАФТИЛ КИСЛОТЫ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Авторы изучали спектрофотометрическим методом комплексное соединение иона UO_2^{2+} с натриевой солью 1-фенол-4-сульфон-азо-2-гидрокси-нафтил кислоты, известна под названием солохром-фиолет-РС (Solocrom - Violet RS)

При изучении этого комплекса были найдены самые лучшие условия для получения большой устойчивости спектрофотометрическом определении иона UO_2^{2+} .

Между этими условиями, спомним следующие: волная длина, pH, концентрация реактанта, время реакции и температура.

Предлагаемый спектрофотометрический метод позволит определить ионы UO_2^{2+} в конечном концентрационных пределах, в присутствии других элементов с близкими свойствами или которые находятся рядом урану в рудах.

С помощью спектрофотометрического метода, изучена система, было найдено молярное соотношение полученного комплекса $\text{UO}_2^{2+}/\text{R} = 1/2$ и константа устойчивости $K_s = 1.10^9$.

L'ÉTUDE SPÉCTROPHOTOMÉTRIQUE DU SYSTEME UO_2^{2+} — SEL DU SODIUM DE L'ACIDE 1-PHENOL-4-SOULPHONIQUE-ASO-2-HIDROXINAPHTIL

R É S U M É

Dans cette note les auteurs ont fait une étude spectrophotométrique sur la combinaison complexe de l' UO_2^{2+} , en utilisant comme réactif organique le sel du sodium de l'acide 1-phénol-4-soulphonique-aso-2-hidroxinaphtil (Solochrom Violet RS).

L'étude sur la formation de cette combinaison a imposé l'établissement des meilleurs conditions pour obtenir une grande stabilité, en vue de l'applications d'un dosage spectrophotométrique de l'ion UO_2^{2+} . Parmi ses conditions on peut mentionner les suivantes: la longueur d'onde, le pH, la concentration du réactif, le temps de la réaction et la température.

La méthode spectrophotométrique proposée permet, entre certaines limites de concentration d'établir, le dosage de l'ion UO_2^{2+} en présence des éléments ayant des propriétés analogues, on bien qui l'accompagnent souvent dans ses minéraux.

À l'aide de l'étude spectrophotométrique du système considéré on a déterminé le rapport molaire de la combinaison complexe obtenue: $\text{UO}_2^{2+}/\text{R} = 1/2$, en même temps que la valeur de la constante de stabilité: $K_s = 1,03 \cdot 10^9$.

THE PROCEEDINGS OF THE
COURT OF COMMONS
IN PARLIAMENT ASSEMBLED
ON THE 14th DAY OF MAY 1854
IN THE 17th YEAR OF THE REIGN OF HER MAJESTY QUEEN VICTORIA
IN THE MATTER OF THE PETITION OF THE
MAYOR AND COUNCIL OF THE CITY OF LONDON
FOR AN ORDER THAT THE
SAY MAYOR AND COUNCIL
SHOULD BE AT LIBERTY TO
EXERCISE THE POWERS
VESTED IN THEM BY
ACT OF PARLIAMENT
IN RELATION TO THE
MAYOR'S COURT

AND WHEREUPON THE LORDS OF THE
TREASURY HAVE ORDERED THAT
THE PETITION BE GRANTED
AND THAT THE MAYOR AND COUNCIL
DO AS THEY THINK FIT
IN THE MATTER OF THE
MAYOR'S COURT
AND THAT THE PETITION
BE GRANTED
AND THAT THE MAYOR AND COUNCIL
DO AS THEY THINK FIT
IN THE MATTER OF THE
MAYOR'S COURT

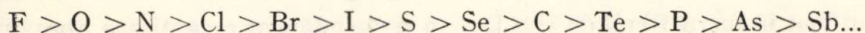
CONTRIBUȚII LA CHIMIA TIOCOMPLECȘILOR

I. Combinații complexe ale Hg (II) cu tioamide

D. NEGOIU și VASILICA MUREȘAN

În lucrare se prezintă câteva considerații teoretice asupra funcționării sulfului ca atom donor și este descrisă sinteza unor noi complecși ai mercurului bivalent cu tioamidele: o-toliltioacetamida, 2,5-dimetilfeniltioacetamida și metoxicinamtioamida. Noile combinații complexe obținute sînt caracterizate prin rezultatele obținute din analiza elementară a principalelor elemente constituente, precum și din datele spectroscopiei în infraroșu.

Proprietatea unor atomi de a funcționa ca liganzi în vederea obținerii combinațiilor complexe este strîns legată de electronegativitatea acestora. Seria electronegativității atomilor care pot acționa ca donori este următoarea:



Electronegativitatea efectivă poate fi însă influențată de alți atomi donori. Tendința de coordinare este funcție și de dipolmomentul total μ al ligandului:

$$\mu = P + p' = P + \alpha E$$

unde: P este dipolmomentul permanent, p' este dipolmomentul indus, α este polarizabilitatea și E este cîmpul electrostatic inductor.

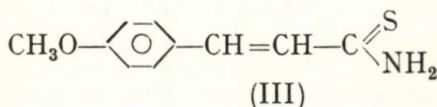
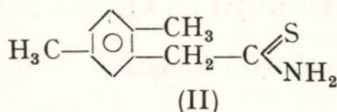
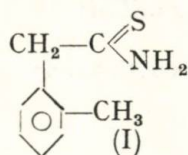
Volumul mai mare și dipolmomentul permanent mai mic al liganzilor cu sulf explică capacitatea lor de coordinare mai redusă față de analogii cu oxigen, în cazul ionilor cu o intensitate mică a cîmpului electrostatic (clasa a) [1]. Fiind totuși mai ușor polarizabili, liganzii cu sulf coordonează puternic cu ionii ce prezintă o intensitate mare a cîmpului electrostatic (clasa b), de exemplu: Hg (II), Ag (I), etc. [1].

În cazul legăturii covalente, sulful spre deosebire de oxigen și azot, poate forma legături de tipul $d\pi - d\pi$ cu metalele tranzitionale, deoarece dispune de orbitali „d” vacanți. În aceste cazuri se explică capacitatea mai accentuată de coordinare a liganzilor cu sulf.

Dintre liganzii cu sulf cu atom donor citați în literatura de specialitate amintim: tioeterii, tioamidele, tiourea și derivații săi, derivații organici ai sulfoxidului, derivații cu sulf ai metalcarbonilor sau ai trifenil-fosfinei.

Deși complexii formați cu tiourea s-au studiat pe o scară largă complexii analogi cu ligandul izoelectronic, tioacetamida, au fost mai puțin studiate. S-au analizat combinațiile complexe ale tioacetamidei cu Fe, Co, Zn, Cd, Ni [2] Ag, Hg [3], Cu [4].

În lucrare ne ocupăm de analiza și descrierea combinațiilor complexe ale Hg (II) cu trei tioamide sintetizate recent [5]; o-tolil tioacetamida (I), 2,5-dimetilfeniltioacetamida (II) și metoxicinamtioamida (III).



Partea experimentală

Reactivii: soluția de HgCl_2 se prepară de concentrație decinormală, în apă distilată ușor încălzită.

Toate cele trei tioamide, care funcționează ca liganzi s-au dizolvat în alcool etilic 96%.

Spectrele I.R. ale tioamidelor și complexilor obținuți s-au înregistrat cu ajutorul unui aparat U R_{10} Zeiss Jena, în pastilă de KBr anhidră-

Prepararea compusului HgCl_2 -o-toliltioacetamidă.

S-au luat în lucru 10 ml de HgCl_2 o, ln și s-a adăugat o cantitate aproximativ egală de alcool etilic. Apoi s-a adăugat în picături și sub agitație continuă soluția de o-toliltioacetamida, pînă la precipitare completă.

Încă de la primele picături adăugate se observă apariția unei opalescențe iar apoi se formează un precipitat gălbui, care se depune în cca. o jumătate de oră. Precipitatul avînd o granulație foarte fină se filtrează printr-o pîlnie cu masă filtrantă sau creuzet filtrant, de porozitate G4. Se spală cu alcool etilic și eter etilic, uscîndu-se la vid. Compusul se prezintă sub aspectul unei mase sidefoase gălbui foarte greu solubilă în acizi și baze concentrate, cît și în dizolvanți organici.

Prepararea compuşilor HgCl_2 — 2,5 dimetilfeniltioacetamida și HgCl_2 — metoxicinamtioamida se realizează după o tehnică de lucru similară. Primul are aspectul unei pulbere gălbui iar cel de al doilea este de culoare galbenă intensă. Solubilitatea lor este de asemenea extrem de redusă în dizolvanți organici.

Rezultate și discuții

a) Stabilirea compoziției noilor combinații s-a efectuat prin analiza chimică elementară, completată de rezultatele spectroscopiei I.R.

Substanțele de analizat fiind greu solubile se supun unei dezagregări acide. Mercurul se dozează sub formă de $[\text{Cu en}_2][\text{HgI}_4]$. Sulful se determină ca BaSO_4 . Rezultatele obținute sînt sintetizate în tabelul 1.

Tabelul 1

Analiza elementară a compușilor

Compusul studiat	ELEMENTUL ANALIZAT								Formula compusului
	Hg %		S %		C %		H %		
	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	
HgCl ₂ -o tolil tioacetamidă	38,06	38,00	12,16	12,01	41,00	43,00	5,7	4,20	HgL ₂
		38,03		11,98		42,40		4,81	
HgCl ₂ -2,5 di-metilfeniltio-acetamida	36,01	36,05	11,49	12,19	43,10	44,70	4,70	5,10	HgL ₂
		36,04		11,98		44,30		5,29	
HgCl ₂ -meto-xiciaamtioamida	30,48	30,42	9,73	9,79	36,60	36,50	3,70	3,30	HgL ₂ Cl ₂
		30,50		9,71		36,34		3,42	

L* = ligandul respectiv

Analizînd aceste rezultate se desprinde concluzia că noile combinații corespund următoarelor formulări:

$[\text{HgL}_2]$ (L = o — toliltioacetamidă și 2,5 dimetilfenil-tioacetamidă și $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ (L = metoxicinamtioamida).

b) Analiza spectrală în infraroșu ne furnizează date importante privind natura legăturii realizate.

Spectrele I.R. ale amidelor și tioamidelor privite comparativ indică faptul că înlocuirea atomului de oxigen cu un atom de sulf introduce puternice modificări în spectru. Avînd în vedere distribuția electronică existentă în gruparea tioamidă datorită puternicei conjugări „p π ”, anumite frecvențe se datoresc interacției dintre diferite vibrații. Astfel, radicalul NH_2 , de care este legată gruparea $\text{C}=\text{S}$, influențează asupra intensității interacției electronilor neparticipanți ai azotului și electronii π ai legăturii duble $\text{C}=\text{S}$. [10].

În concluzie, tioamidele prezintă mai multe benzi caracteristice situate în domeniu larg cuprins între $800\text{—}1650\text{ cm}^{-1}$, gruparea tioamidică fiind considerată ca o grupare vibrațională complexă [6], [7], [8], [9]. Studiile întreprinse comparativ asupra liganzilor (I, II și III) și a complexilor corespunzători (fig. 1, 2 și 3) sînt sistematizate și interpretate pe domenii.

$3400\text{—}3100\text{ cm}^{-1}$ În acest domeniu caracteristic pentru NH_2 benzile corespunzătoare combinațiilor complexe au un aspect modificat față de cel al liganzilor, fiind mai apropiate, situîndu-se la frecvențe cu $90\text{—}60\text{ cm}^{-1}$ mai mici față de tioamidele respective. Aceasta s-ar datora unei asocieri mai puternice prin legături de H sau alungirii legăturii N—H .

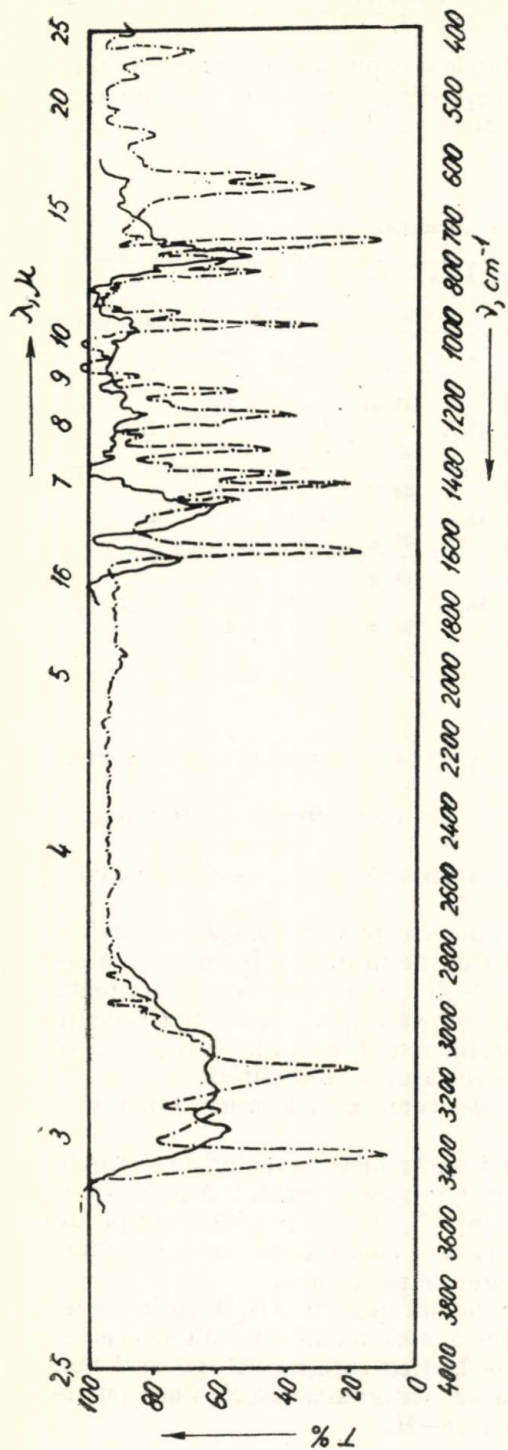


Fig. 1. Spectrul în I.R. al o-tolilitioacetamidei (...) și al compusului HgL_2 (— — —).

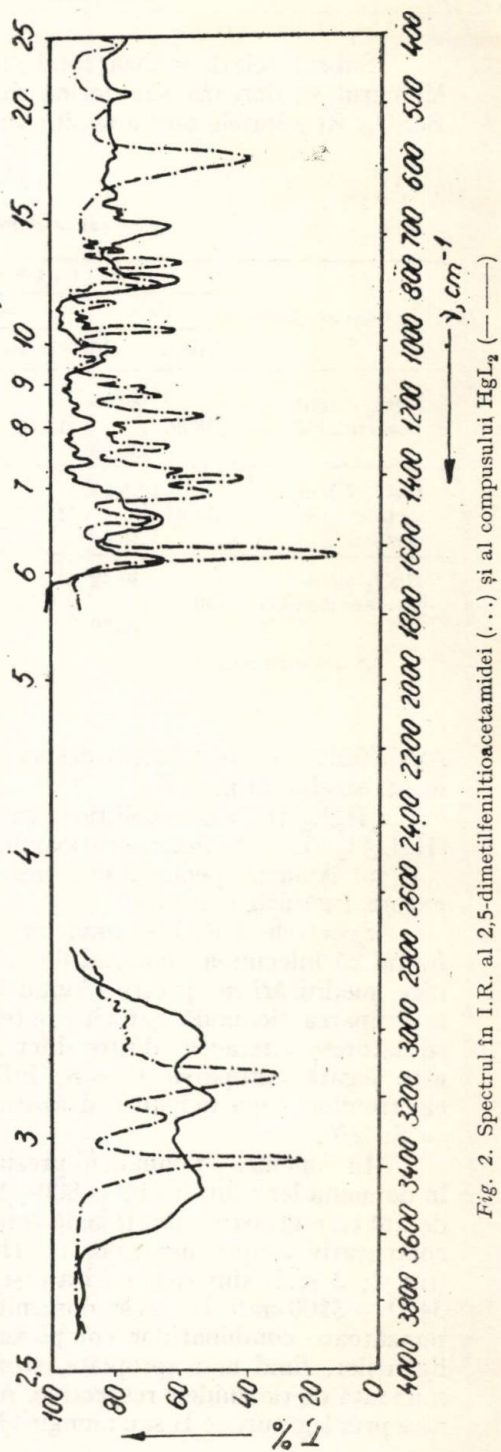


Fig. 2. Spectrul în I.R. al 2,5-dimetilfeniltioacetamidei (...) și al compusului HgL_2 (— — —).

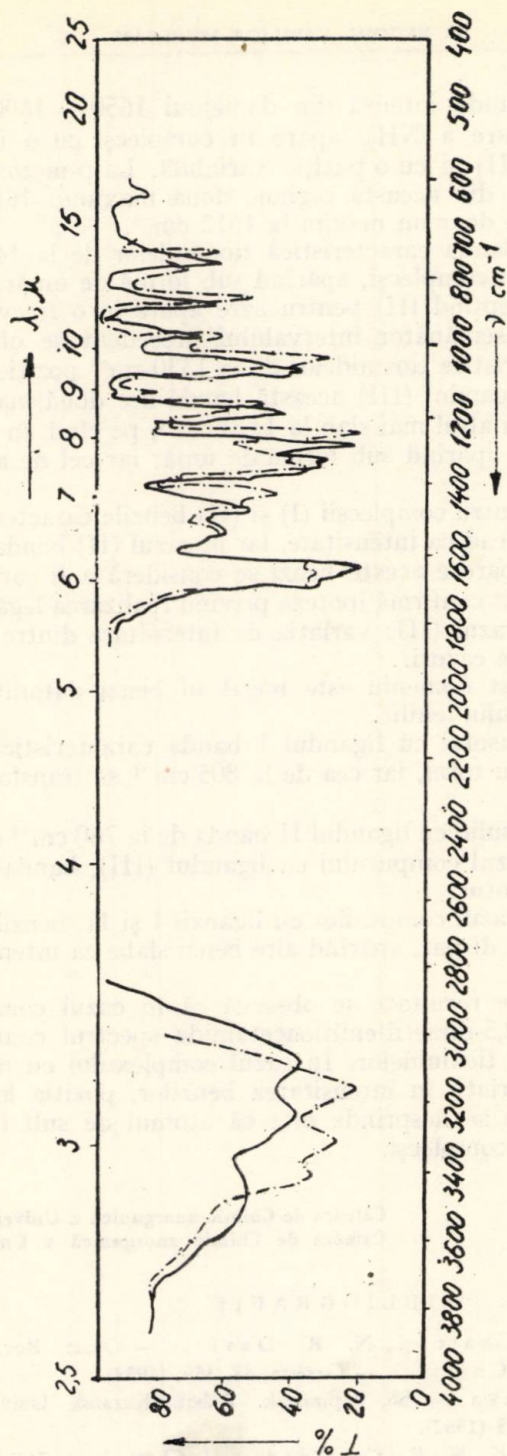


Fig. 3. Spectrul în I.R. al metoxicinamtioidului (...) și al compusului HgI_2Cl_2 (—)

1650 — 1600 cm^{-1} Banda intensă din domeniul 1650 — 1600 cm^{-1} atribuită vibrației de deformare a NH_2 , apare în complecși cu o intensitate mult micșorată (excepție III) și cu o poziție variabilă. La p-metoxicinamtioamida se observă la bandă din această regiune două maxime: 1615 și 1645 cm^{-1} , în complex rămânând doar un maxim la 1612 cm^{-1} .

1600 — 1450 cm^{-1} . Banda caracteristică tioamidelor de la 1430 — 1420 cm^{-1} aproape că dispare în complecși, apărând sub formă de umăr. Poziția rămâne aproape aceeași, exceptînd (II) pentru care apare la o frecvență mai mare. 1450 — 1350 cm^{-1} . Asemănător intervalului precedent se observă o micșorare a benzii caracteristice tioamidelor de la 1330 cm^{-1} poziție rămînînd practic aceeași. Pentru ligandul (III) această bandă are două maxime, unul mai intens la 1330 cm^{-1} și altul mai slab la 1312 cm^{-1} , pe cînd, în complex primul maxim se atenuează apărînd sub formă de umăr iar cel de al doilea rămîne practic neschimbat.

1250 — 900 cm^{-1} . Pentru complecșii (I) și (II) benzile caracteristice tioamidelor de la 1220 cm^{-1} , scad ca intensitate, iar în cazul (II) banda de la 962 cm^{-1} dispare cu totul. Deoarece aceste benzi se consideră a fi caracteristice legăturii C = S, acest fapt confirmă ipoteza privind realizarea legăturii prin intermediul sulfurii. În cazul (III) variația de intensitate dintre benzi este mai mică decît în celelalte cazuri.

900 — 700 cm^{-1} . Acest domeniu este bogat în benzi datorate atît grupării C S N H_2 , cît și nucleului fenilic.

În cazul compusului cu ligandul I banda caracteristică ligandului de la 785 cm^{-1} dispare cu totul, iar cea de la 805 cm^{-1} se transformă în umăr la 800 cm^{-1} .

În cazul compusului cu ligandul II banda de la 780 cm^{-1} dispare complet în complex, iar în cazul compusului cu ligandul (III), banda de la 775 cm^{-1} dispare aproape cu totul.

700 — 600 cm^{-1} . În cazul compușilor cu liganzii I și II, benzile caracteristice din jurul lui 637 cm^{-1} dispar, apărînd alte benzi slabe ca intensitate, necaracteristice.

Analizînd aceste rezultate se observă că în cazul complecșilor cu o-toliltioacetamidă și 2,5-dimetilfeniltioacetamida spectrul complecșilor diferă foarte mult de cel al tioamidelor. În cazul complexului cu metoxicinamtioamida se observă variații în intensitatea benzilor, poziția lor diferind mai puțin. Concluzia care se desprinde este că atomul de sulf funcționează ca atom donor în acești complecși.

11-XII-1970

Catedra de Chimie anorganică a Universității București și
Catedra de Chimie anorganică a Universității Craiova

BIBLIOGRAFIE

1. S. Ahrland, J. Chatt și N. R. Davies — Quart. Rev. 12, 265, (1958)
2. M. Nardelli și I. Chierici — Gazetta, 88, 359, (1958)
3. V. V. Belazerskaya — Sb. Aspirantsk. Rabot. Kazansk Univ. Estestv. Nauki, Kazan 21—35 (1962).
4. M. R. Truter și K. W. Rutherford — J. Chem. Soc. 1748 (1962).

5. Felicia Cornea și Cornelia Fulea — *Analele Univ. Buc. Chimie*, 85 (1969)
6. C. N. R. Rao. și R. Venkataraghavan — *Spectrochim. Acta* 18, 541 (1962)
7. K. Swaminathan și H. N. H. Irving — *J. Inorg Nucl. Chem.* 26, 1291 (1964)
8. M. Mashima — *Bull. Chem Soc. Japan*, 37, 974, (1964).
9. H. O. Dessyn și M. A. Herman — *Spectrochim. Acta* 23, 2457 (1967)
10. K. A. Jensen și P. H. Nielsen — *Acta Chem. Scand.* 20, 597 (1966)

КОНТРИБУЦИИ ПО ХИМИИ ТИОКОМПЛЕКСОВ

Комплексные соединения Hg (II) с тиамидами

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Были препарированы соединения типа $[HgL_2]$ ($L = O$ -толилтиоацетамида) и 2,5, диметилфенилтиоацетамида) и $[HgL_2Cl_2]$ ($L =$ метоксицинамтиоамида).

Было проверено сравнение между спектрами I.R. комплексов и спектрами лигандов.

CONTRIBUTIONS À LA CHÉMIE DES THIОCOMPLEXES

Complexes du Hg (II) avec thioamides

RÉSUMÉ

On a préparé les composés du type $[HgL_2]$ ($L = O$ -tolilthioacétamide et 2,5-diméthyl-phenylthioacétamide) et $[HgL_2Cl_2]$ ($L =$ metoxycinanthioamide).

On fait une comparaison entre les spectres I.R. des complexes et les spectres des ligands,

THE CORRECT EVALUATION OF $[A_z(\vec{p})]^{1/2}$ IN THE CONFORMATIONAL STUDY OF MACROMOLECULES

A. O. FULEA

In this paper it is correct evaluated the value of normalisation constant: $k = 1/2\pi b$ and not $k = 1/4\pi b^3$ as it was considered up to now. The mistake is owing to a wrong manipulation of Dirac function in the statistical study of macromolecules. Also a correct evaluation of $[A_z(\vec{p})]^{1/2}$ is given, according to $k = 1/2\pi b$.

The values of the probabilities that $*\vec{b}_i \in (\vec{b}_i, \vec{b}_i + d\vec{b}_i)$ are wrong given in the well known books of Volkenstein [1] and of Birshtein and Ptitsyn [2] according to Chandrasekar [3].

The error consists in the determination of the normalisation constant and it is due to a wrong manipulation of Dirac distribution, as it can see below.

The probability that $\vec{b}_i \in (\vec{b}_i, \vec{b}_i + d\vec{b}_i)$ is

$$\tau_i(\vec{b}_i) = k\delta(|\vec{b}_i|^2 - b^2) \quad (1)$$

where k it is the normalisation constant.

Let us determinate k :

$$\int \tau_i(\vec{b}_i) d\vec{b}_i = 1 \quad (2)$$

over all directions

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \delta(|\vec{b}_i|^2 - b^2) |\vec{b}_i|^2 \sin \theta d|\vec{b}_i| d\theta d\varphi = 1.$$

The integration over θ and φ angles gives:

$$4\pi k \int_0^\infty |b|^2 \delta(|\vec{b}_i|^2 - b^2) d|\vec{b}_i| = 1 \quad (3)$$

* $\vec{b}_i$ represents the attachet vector to the i -th monomer unit.

Let us note: $|\vec{b}_i| \equiv \vec{b}_i$

$$4\pi k \int_0^\infty b_i^2 \delta(b_i^2 - b^2) db_i = 1$$

We shall use the well known formula for the δ function:

$$\delta(f(x)) = \sum_{i=1}^n \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|} \quad (4)$$

where x are the roots of the equation $f(x) = 0$.

In our case: $f(b_i) = b_i^2 - b^2$

$$f'(b_i) = 2b_i; \quad f(b_i) = 0, \quad b_i = \pm b$$

It follows:

$$\delta(b_i^2 - b^2) = \frac{1}{2b} [\delta(b_i - b) + \delta(b_i + b)]$$

Therefore:

$$4\pi k \int_0^\infty b_i^2 \left[\frac{1}{2b} \delta(b_i - b) \right] db_i + 4\pi k \int_0^\infty b_i \left[\frac{1}{2b} \delta(b_i + b) \right] db_i = 1$$

$$k = 1/2\pi b \quad (5)$$

and not $k = 1/4\pi b^3$ as in [1], [2].

On the other hand in Volkenstein's work the value of the $\int_0^\infty x^2 \delta(x - 1) dx$ is erroneus given as 1 because the true value of this integrand is 1/2. To the equation (5) we can arrive making also the substitution from Volkenstein's book $|\vec{b}_i| \equiv bx$.

$$k \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \delta(b^2 x^2 - b^2) b^3 x^2 \sin \theta d\theta d\varphi dx = 1$$

$$4\pi k b^3 \int_0^\infty x^2 \delta(b^2 x^2 - b^2) dx = 1; \quad \delta(\alpha f) = \frac{1}{|\alpha|} \delta(f)$$

$$4\pi k b \int_0^\infty \delta(x^2 - 1) x^2 dx = 1; \quad k = \frac{1}{2\pi b}$$

In the deduction of $W(h)$ it is made the same mistake and finally the two mistakes are reciprocally annulled, so that the final result is good.

We shall give below the correct deduction of $W(\vec{h})$ value. According to the equation (4.24 a) [1]:

$$W_z(\vec{h}^{(0)})d\vec{h}^{(0)} = \frac{d\vec{h}^{(0)}}{8\pi^3} \int_{\rho_x} \int_{\rho_y} \int_{\rho_z} \exp(-i\rho h) A_z(\rho) d\rho$$

where

$$A_z(\vec{\rho}) = \left[\int_0^\infty \exp(i\vec{\rho}\vec{h}) \tau(\vec{b}) d\vec{b} \right]^z$$

$$A_z(\vec{\rho}) = \left[\frac{1}{2\pi b} \int_0^\infty \exp(i\vec{\rho}\vec{h}) \delta(|\vec{b}|^2 - b^2) d\vec{b} \right]^z$$

Let us consider a spherical coordinates system with z-axis along the vector $\vec{\rho}$

$$[A_z(\vec{\rho})]^{1/z} = \frac{1}{b} \int_0^\infty \int_0^\pi \exp(i|\vec{\rho}| |\vec{b}| \cos \theta) \delta(|\vec{b}|^2 - b^2) |\vec{b}|^2 \sin \theta d|\vec{b}| d\theta$$

$$[A_z(\vec{\rho})]^{1/z} = \frac{2}{b \cdot |\vec{\rho}|} \int_0^\infty \sin(|\vec{\rho}| |\vec{b}|) |\vec{b}| \delta(|\vec{b}|^2 - b^2) d|\vec{b}|$$

$$[A_z(\vec{\rho})]^{1/z} = \frac{1}{|\vec{\rho}| \cdot |\vec{\rho}|} \int_0^\infty x \sin[|\rho| b x] \delta(x - 1) dx \quad (6)$$

We obtained the formula

$$[A_z(\vec{\rho})]^{1/z} = \frac{\sin[|\vec{\rho}| \cdot |\vec{b}|]}{|\vec{\rho}| \cdot |\vec{b}|} \quad (6a)$$

on a correct way.

16-II-1971

Department of Physical Chemistry of Macromolecules
University of Bucarest

NOTES

1. M. V. Volkenstein: Configurational statistics of polymeric chains, Interscience-pubishers, 1963, p. 166, 167, 168.
2. T. M. Birsthein and O. B. Ptitsyn: Conformational of macromolecules, Interscience publishers 1966, p. 141.
3. S. Chandrasekar: Rev. Mod. Phys. 15, 1 (1943).

COMBINAȚII COMPLEXE ALE METALELOR TRANZIȚIONALE CU DITIOLII

I. Combinații complexe ale mercurului și zirconului cu chinoxalin 2,3 ditiolul

D. NEGOIU și N. MUREȘAN

Au fost preparați compoziți de tipul: $[H_2L_2X_2]$ ($X = NO_3$; $L = 2,3$ chinoxalin-ditiol); $[H_2L_2X_2]$ ($X = Cl$; $L = 2,3$ chinoxalinditiol); $[ZrL_2X_2]$ ($X = NO_3$; $L = 2,3$ chinoxalinditiol). Aceștia sînt caracterizați prin rezultatele analizei elementare și ale spectroscopiei în I.R.

Chinoxalin 2,3 ditiolul apare descris în literatura chimică, pentru prima dată în 1956, de către Morrison D. C. și Furst A. [1] care arată că această substanță formează chelați sau săruri diferit colorate cu ionii metalelor tranziționale. Ulterior, o serie de autori [1, 2, 3, 4, 5], folosesc această indicație pentru determinarea spectrofotometrică a mai multor metale tranziționale, cum ar fi Ni (II), Co (II), Pd (II), Pt (II);

Din cauză că în literatura de specialitate există puține date asupra combinațiilor complexe izolate din soluții, pe care le formează ionii metalelor tranziționale cu chinoxalin 2,3 ditiolul, ne-am propus izolarea din soluție și studierea unor asemenea combinații complexe.

Lucrarea de față cuprinde date despre combinațiile complexe pe care le formează ionii Hg_2^{2+} ; Hg_2^{2+} și Zr^{4+} cu chinoxalin 2,3 ditiolul.

Partea experimentală

Chinoxalin 2,3 ditiolul folosit, a fost sintetizat după indicațiile din literatură [1] și purificat prin dizolvarea repetată în NaOH și reprecipitarea din acid acetic.

Spectrele I.R. ale complexelor sintetizați, au fost obținute cu ajutorul unui spectrofotometru U.R. — 10 Zeiss Jenă, care permite investigații între 4000 — 400 cm^{-1} . Probele au fost pastilate cu KBr anhidră.

Prepararea compusului cu Hg_2^{2+}

Se dizolvă la încălzire ușoară 0,6 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ în 50 ml de DMFA slab amoniacală și 0,8 g chinoxalin 2,3 ditiol în 50 ml. de soluție D M F A slab amoniacală. Soluțiile calde se amestecă sub agitare continuă cînd are loc formarea unui precipitat galben închis, care pe măsură ce se adaugă soluția de chinoxalin 2,3 ditiol își schimbă culoarea pînă la verde închis. După răcirea soluției se filtrează la vid compusul format, se spală cu alcool și eter și se usucă.

Prepararea compusului cu Hg^{2+}

Se dizolvă la încălzire ușoară 0,26 g HgCl_2 în 50 ml D.M.F.A. soluție amoniacală și 0,4 g chinoxalin 2,3 ditiol în 60 ml. D.M.F.A. soluție amoniacală. Se amestecă cele două soluții calde, sub agitare continuă, cînd are loc formarea unui precipitat galben. După răcirea produsului, compusul format se filtrează, se spală cu alcool și eter și se usucă.

Prepararea compusului cu Zr^{4+}

Se dizolvă la cald 0,24 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ în 30 ml de soluție D.M.F.A. slab amoniacală și 0,4 g chinoxalin 2,3 ditiol în 50 ml D.M.F.A. slab amoniacală. Soluțiile calde se amestecă sub agitare continuă, cînd are loc formarea unui precipitat galben-muștar, care se filtrează la vid, se spală cu alcool și eter și se usucă.

Datele obținute din analiza elementară a compușilor preparați, sînt cuprinse în tabelul I.

Tabelul 1

Analiza elementară a compușilor obținuți

Compusul	Elementul analizat							
	Metal %		S %		C %		H %	
	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit
$\text{Hg}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2$	44,10	44,70	14,07	14,10	21,10	21,48	1,09	2,70
HgL_2Cl_2	30,60	29,10	19,50	18,70	29,10	27,90	1,50	1,90
$\text{ZrL}_2(\text{NO}_3)_2$	19,10	18,50	27,00	27,90	40,40	42,20	2,10	3,20

Rezultate și discuții

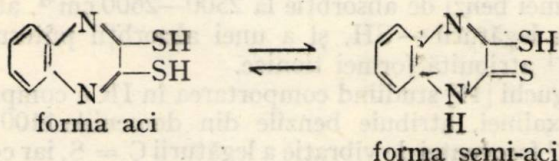
Din examinarea datelor experimentale reiese că s-a reușit prepararea a trei noi compuși, avînd ca ligand chinoxalin 2,3 ditiolul.

Rezultatele analizei elementare conduc la următoarele formulări ale compușilor: $\text{Hg}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2$; HgL_2Cl_2 și $\text{ZrL}_2(\text{NO}_3)_2$

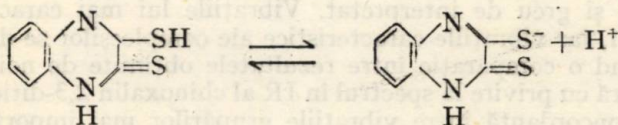
Acești compuși sînt insolubili în dizolvanți organici, dar se dizolvă în acizi minerali concentrați.

În vederea determinării structurii compușilor obținuți s-a folosit spectroscopia IR, comparîndu-se spectrul ligandului liber cu spectrul compușilor. Literatura de specialitate conține date destul de puține cu privire la structura compușilor pe care îi formează chinoxalin 2,3 ditiolul cu diferite metale.

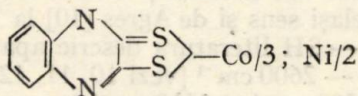
Ayres și Ianota [8] arată că în soluția chinoxalin 2,3 ditiolului, există posibilitatea unui echilibru tautomer;



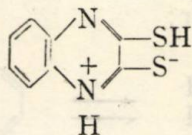
și admițînd că specia reactivă este forma semi-aci, care se poate ioniza în modul următor:



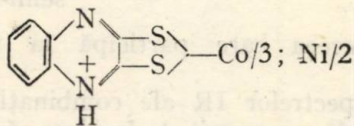
propun pentru structura compușilor acestui ligand cu Co^{3+} și Ni^{2+} următoarele structuri:



Pe de altă parte Clark [9] bazîndu-se pe faptul că chinoxalin 2,3 ditiolul are un punct de fierbere ridicat (345°C) și o solubilitate foarte scăzută, atribuie aceste proprietăți, existenței unei structuri ionice dipolare în molecula acestei substanțe, în care ($-\text{S}^-$) poate fi considerat mai capabil de a se coordina cu metalele decît ($=\text{S}$). În consecință structura chinoxalin 2,3 ditiolului poate fi scrisă astfel:



iar structura compușilor cu Co^{3+} și Ni^{2+} ;



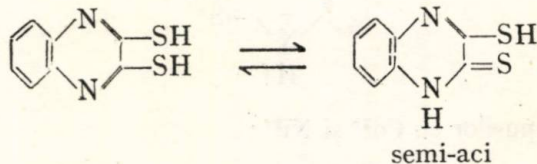
Primele indicații privind izolarea din soluție, analiza elementară și spectrul în IR al unui compus, ce conține ca ligand chinoxalin 2,3 ditiolul, s-a dat de către Ayres [10] și se referă la compusul Pt^{2+} cu acest ligand. Se arată că atribuirea precisă a benzilor de absorbție în I.R. pentru compusul cu Pt^{2+} este împiedicată din cauza complexității spectrului ligandului, precum și din cauza lipsei mai multor studii sistematice asupra chinoxalinei și a derivaților ei. Din încercările de a pune în evidență cu ajutorul spectrelor în IR prezența formei tiolice sau tionice a 2,3 chinoxalinditiolului în complex, reiese existența unei benzi de absorbție la $2500-2600\text{ cm}^{-1}$, atribuită frecvenței de vibrație a legăturii —SH, și a unei absorbții puternice în regiunea $1470-1500\text{ cm}^{-1}$ atribuită formei tionice.

Soshichi Oguchi [11] studiind comportarea în IR a compușilor 2,3 disubstituiți ai chinoxalinei, atribuie benzile din domeniile $1100-1180\text{ cm}^{-1}$ și $2540-2600\text{ cm}^{-1}$ frecvenței de vibrație a legăturii $C=S$, iar cele din domeniul $3120-3140\text{ cm}^{-1}$ frecvenței de vibrație a legăturii NH.

Pentru ca interpretarea spectrelor în IR ale compușilor să fie cât mai corectă s-a plecat de la interpretarea spectrului IR a ligandului, spectru care este complicat și greu de interpretat. Vibrațiile lui mai caracteristice sînt date în figura 1, iar vibrațiile caracteristice ale complexilor se dau în figurile 2, 3, și 4. Făcînd o comparație între rezultatele obținute de noi și cele indicate în literatură cu privire la spectrul în IR al chinoxalin 2,3-ditiolului constatăm o bună concordanță între vibrațiile grupărilor mai importante. Astfel, banda de absorbție intensă de la 1145 cm^{-1} atribuită de noi vibrației grupării $C=S$ apare descris și de Oguchi [11] cu aceeași semnificație la 1145 cm^{-1} și 1158 cm^{-1} . Aceleași cauze am atribuit și banda de absorbție care apare la 1490 cm^{-1} , descrisă în același sens și de Agres [10] la 1470 cm^{-1} și 1500 cm^{-1} . Pentru vibrația grupării —SH literatura descrie apariția unor benzi de absorbție în intervalul $2500-2600\text{ cm}^{-1}$ [vezi 10, 11, 12]. Benzile de absorbție slabe obținute de noi la 2580 cm^{-1} și 2600 cm^{-1} le-am atribuit acestei grupări.

Pentru vibrația grupării NH literatura descrie benzi de absorbție la 3140 cm^{-1} și 3120 cm^{-1} precum și la 3400 cm^{-1} . În acest sens am atribuit și noi benzile de absorbție obținute la 3120 cm^{-1} și 3130 cm^{-1} . Celelalte benzi de absorbție mai semnificative din spectru le-am atribuit conform figurii 1.

Din datele spectroscopice descrise mai sus tragem concluzia că structura ligandului în soluție care participă ulterior la formarea combinațiilor complexe corespunde echilibrului tautomer;



iar forma semi-aci este aceea care participă la formarea combinațiilor complexe.

La interpretarea spectrelor IR ale combinațiilor complexe obținute cu ionii Hg_2^{2+} ; Hg^{2+} și Zr^{4+} am pornit de la ideea că intensitatea benzilor de

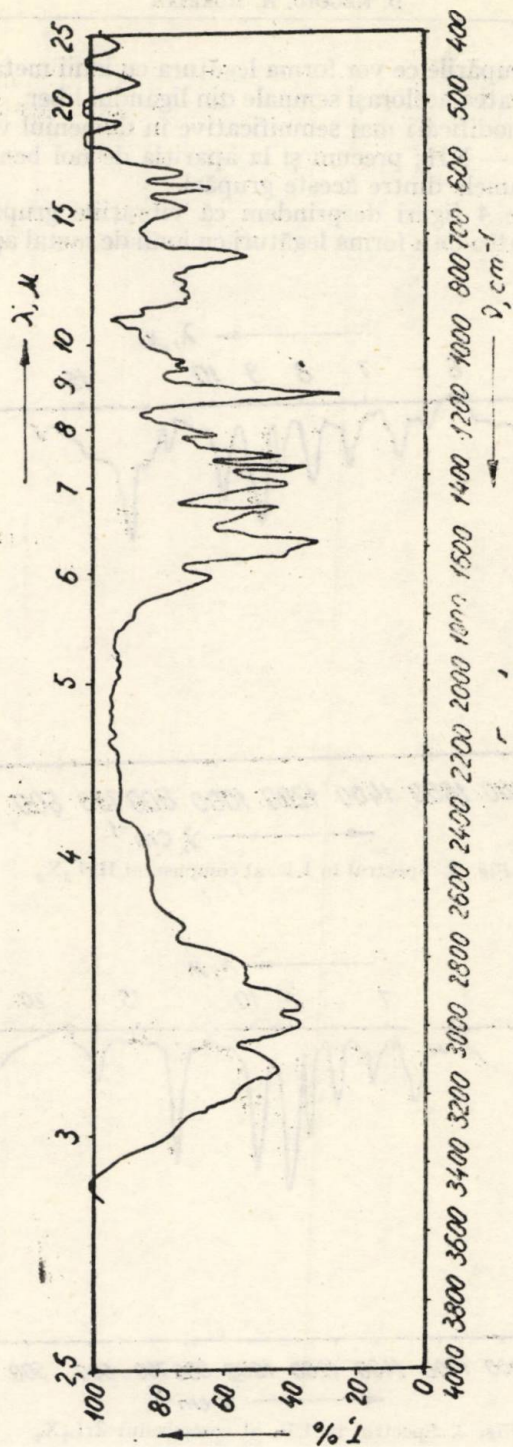


Fig. 1. Spectral in I.R. al compusului $\text{Hg}_3\text{L}_2\text{X}_2$

absorbție date de grupările ce vor forma legătura cu ionii metalici va fi modificată față de intensitatea aceluiași semnale din ligandul liber.

Se așteaptă modificări mai semnificative în domeniul vibrației legăturilor $C = S$; $-SH$; $-NH$; precum și la apariția de noi benzi datorate legăturilor dintre M și unele dintre aceste grupări.

Analizând cele 4 figuri desprindem că vibrațiile grupărilor din ligand care nu au posibilitatea de a forma legături cu ionii de metal apar și în spectrele

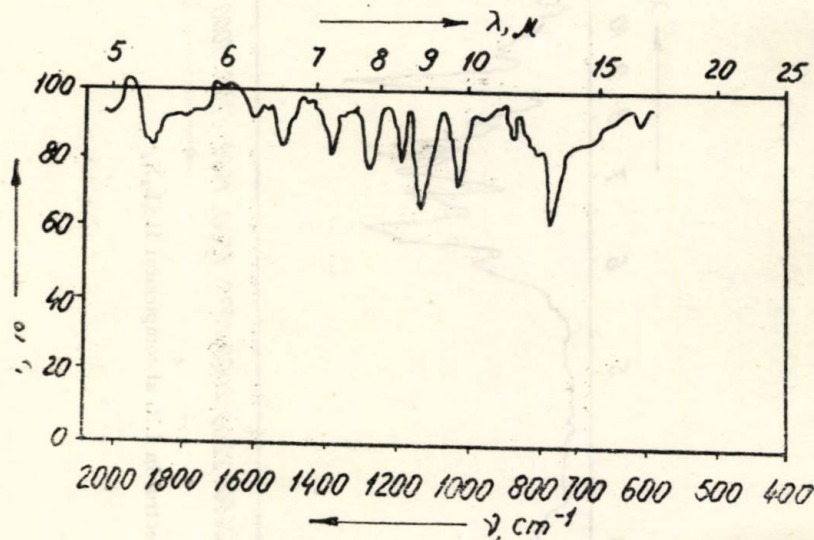


Fig. 3. Spectrul în I.R. al compusului HgL_2X_2

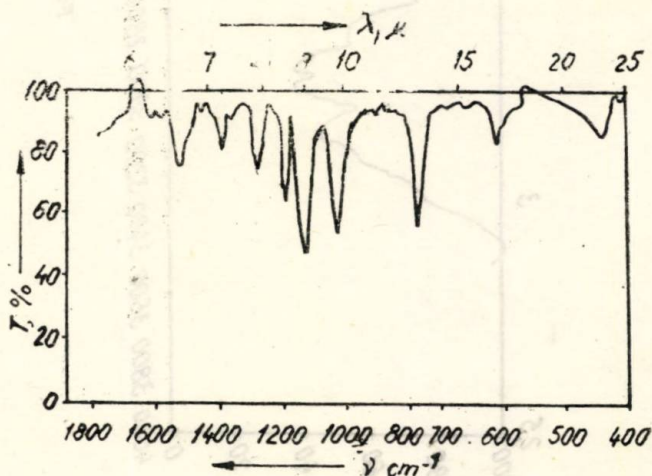


Fig. 4. Spectrul în I.R. al compusului ZrL_2X_2

IR ale combinațiilor complexe cu aceeași intensitate sau cu intensități slab modificate. Astfel vibrațiile atribuite grupărilor C — H din ciclul benzenic, precum și vibrațiilor atribuite celor 4 hidrogeni nesubstituiți din 4 grupări C — H, care în spectrul IR al ligandului apar în domeniul $625 - 655 \text{ cm}^{-1}$, respectiv 750 cm^{-1} , le regăsim și în spectrele IR ale combinațiilor complexe cu mici modificări.

În schimb, vibrațiile datorită grupărilor care au posibilitatea să formeze legături cu ionii metalici precum și a grupărilor ce pot fi influențate din cauza formării acestor legături apar modificate în compuşii obținuți, față de ligand.

Astfel, vibrațiile pentru gruparea $\text{— C} = \text{S}$ care în ligand apar la 1145 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} și 1375 cm^{-1} , în spectrul compuşilor cu ionii Hg_2^{2+} și Hg^{2+} apar la 1170 cm^{-1} și 1385 cm^{-1} mai mari cu 25 cm^{-1} , 10 cm^{-1} , iar la compusul cu Zr^{4+} la 1335 cm^{-1} și 1368 cm^{-1} cu 5 cm^{-1} până la 15 cm^{-1} mai mari, ceea ce ar arăta o mai slabă contribuție a acestei grupări la formarea legăturilor cu ionii metalici.

Semnămul de la 1490 cm^{-1} din spectrul în IR al ligandului și de la 1510 cm^{-1} în spectrul compuşilor cu Hg_2^{2+} și Hg^{2+} precum și de la 1490 cm^{-1} în spectrul compusului cu Zr^{4+} se atribuie contribuției structurii polare: $\text{N}^{(+)} = \text{C} - \text{S}^{(-)}$ de tip tioamidic.

Frecvența de vibrație a grupării $\text{— S} - \text{H}$ care în ligand apare la 2580 cm^{-1} și 2600 cm^{-1} , în spectrul compuşilor cu ionii Hg_2^{2+} și Hg^{2+} nu mai apare deloc ceea ce indică modificarea acestei legături, iar în spectrul compusului cu Zr^{4+} apare la 2695 cm^{-1} , cu 95 cm^{-1} mai mare ca în ligand ceea ce indică o contribuție mai mare la formarea legăturii cu ionul metalic din partea acestei grupări față de gruparea $\text{— C} = \text{S}$.

Frecvența de vibrație a grupării NH de amină secundară apare în spectrul ligandului la $1260 - 3120 \text{ cm}^{-1}$ și 3130 cm^{-1} iar în grupa combinațiilor cu Hg_2^{2+} și Hg^{2+} la 1270 cm^{-1} și 3070 cm^{-1} cu modificări între $10 - 40 \text{ cm}^{-1}$ care s-ar datora alungirii slabe a legăturii C — N din ciclul.

Frecvențele de vibrație care apar la 1045 cm^{-1} și 1065 cm^{-1} în ligand și la 1015 cm^{-1} și 1120 cm^{-1} în compuşii cu Hg_2^{2+} și Hg^{2+} respectiv la 1035 cm^{-1} , 1065 cm^{-1} în compusul cu Zr^{4+} , sînt atribuite grupării amină terțiară $\text{— N} =$ cu modificări în compuşii cu ionii metalici datorită legăturii mai puternice a legăturii C — N.

Banda de absorbție care apare la 1590 cm^{-1} atît la ligand cît și la compuşii cu Hg_2^{2+} și Hg^{2+} respectiv la 1570 cm^{-1} în compusul cu Zr^{4+} este atribuită vibrației grupărilor C = C de schelet.

Banda de absorbție ce apare la 1940 cm^{-1} și 2150 cm^{-1} în spectrul compuşilor cu Hg_2^{2+} și Hg^{2+} , respectiv de la 1620 cm^{-1} din spectrul compuşilor cu Zr^{4+} și nu apare deloc în spectrul ligandului.

În concluzie datele obținute din spectrele în IR ale combinațiilor complexe preparate, comparate cu cele ale ligandului liber atestă posibilitatea de obținere a complecșilor cu chinoxalin 2,3-ditiolul iar modificările ceva mai importante în spectrul IR ale compusului cu Hg_2^{2+} , Hg^{2+} față de spectru compusului cu Zr^{4+} scoate în evidență afinitatea mai mare a Hg față de S

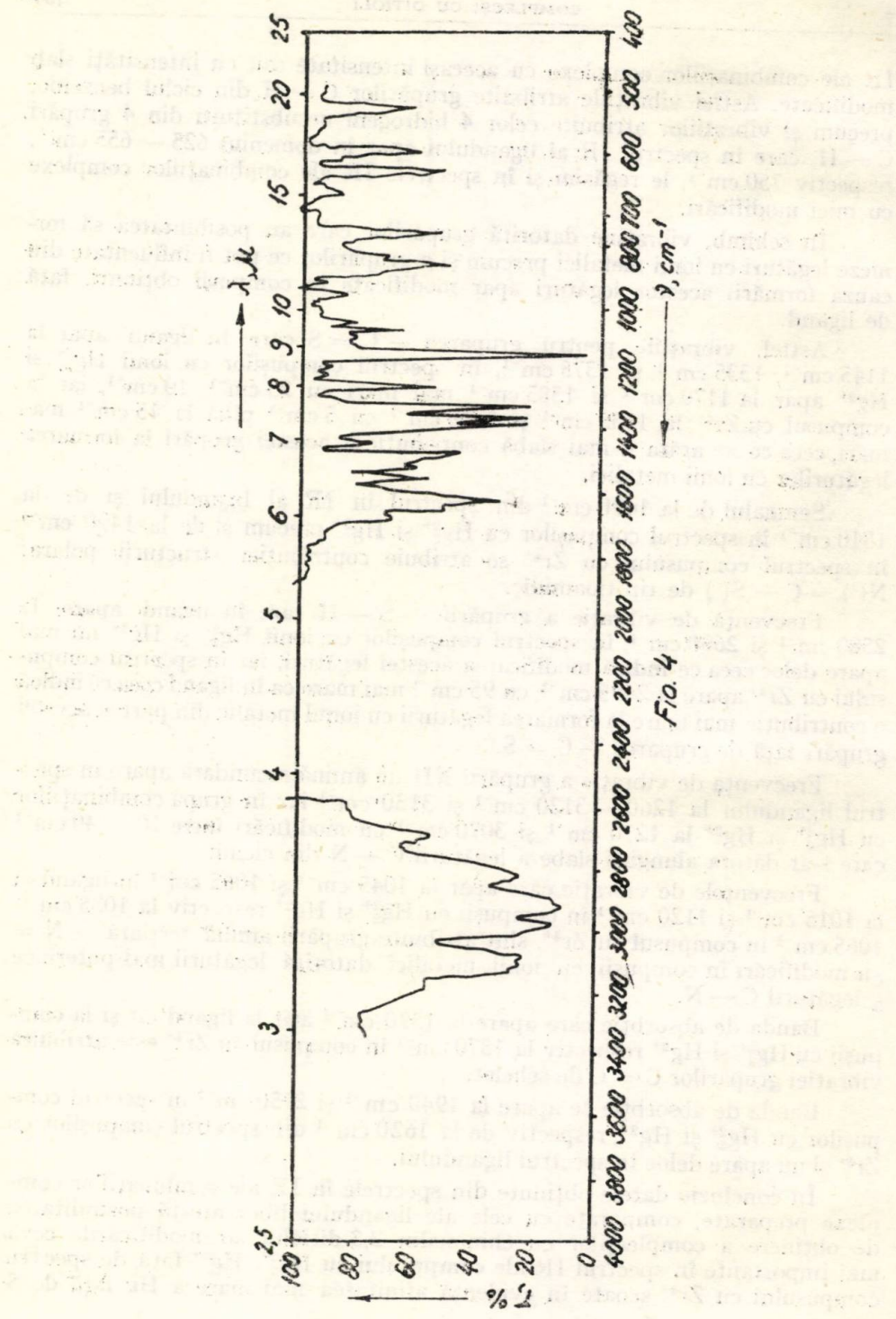


Fig. 4

Comparînd spectrul în IR al compușilor cu Hg_2^{2+} și cel al compusului cu Hg^{2+} se observă că vibrațiile caracteristice apar aproximativ la aceeași frecvență dar semnalele din spectru compusului cu Hg_2^{2+} sînt mai slabe.

11-XII-1970

Catedra de Chimie anorganică a Universității București
Catedra de Chimie anorganică a Universității Craiova

BIBLIOGRAFIE

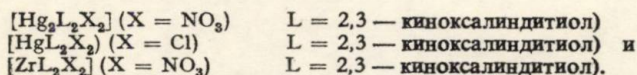
1. Morrison D. C. și A. Furst — J. Org. Chem. 27, 470 (1956)
2. Skoog D. A., Lai M. Furst A. — Anal. Chem. 30, 65 (1958)
3. Sterancevic D. V. Drazic V. G. — Bull. Inst. Nucl. Sci. Boris Kidrich (Belgrade) 9, 69 (1959)
4. Burke R. W. Joe J. H. — Anall. Chem. 34, 1378 (1962)
5. Ayres G. H. și Mc. Crory R. W. Anall. Chem. 36, 133 (1964)
6. Ayres G. H. și Mc. Crory R. W. Anall. Chem. 38, 433 (1966)
7. Allan Roger, Diss. Abstr. B. 28 (2) 559 (1967)
8. Ayres H. și Ianota Al — Anal. Chem. 37, 1985, (1959)
9. Clark I. — Analyst 83, 431 (1958)
10. Ayres G. H. — Anal. Chem. 36, 1 (1964)
11. Shoshichi Oguchi, Nippon Kagaku Zasshi — 86, 319 (1965)
12. M. Avram și Gh. D. Matiescu — „Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în Chimia Organică” Ed. Tehnică București 1966.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИТИОЛАМИ

1. Комплексные соединения ртути и Циркония с 2,3 — киноксалиндитиол

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Были preparированы соединения типа:



Было проверено сравнение между спектрами I. . комплексов и спектрам лигандов

COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION AVEC DITHIOLS

I. Complexes du mercure et du zirconium avec 2,3 chinoxalindithiol

RÉSUMÉ

On a préparé les composés du type: $[\text{Hg}_2\text{L}_2\text{X}_2]$

$[\text{X} = \text{NO}_3; \text{L} = 2,3 \text{ chinoxalindithiol}]; [\text{HgL}_2\text{X}_2]$

$[\text{X} = \text{Cl}; \text{L} = 2,3 \text{ chinoxalindithiol}]; [\text{ZrL}_2\text{X}_2]$

$[\text{X} = \text{NO}_3; \text{L} = 2,3 \text{ chinoxalindithiol}].$

On fait une comparaison entre les spectres I.R. des complexes et le spectre de ligand

STUDIUL CINETIC AL REACȚIILOR CATALITICE APA OXIGENATĂ — — COBALT — METIL ȘI FENILFLUORONA

D. COSTACHE

Se studiază reacțiile dintre apă oxigenată și metilfluorona și apă oxigenată și fenilfluorona catalizate de ioni de cobalt.

Se calculează constantele de viteză, se urmărește variația constantelor de viteză cu temperatura, se calculează energiile de activare și factorii preexponențiali. Se dau diagramele energiilor potențiale pentru sistemele studiate. Se dau valorile constantelor reale de viteză.

Se știe că viteza unor reacții chimice este mult mărită de prezența în mediul de reacție a unor substanțe numite catalizatori care nu intervin în ecuația stoechiometrică, regăsindu-se integral la sfârșitul reacției.

Reacțiile dintre fluorone și apă oxigenată sînt reacții catalizate de ioni de cobalt. Acest efect este evident în mediu alcalin, cînd se observă că viteza de reacție este cu atît mai mare cu cît este mai mare cantitatea de catalizator. Existența unei dependențe între viteza de reacție și concentrația cobaltului a condus la instituirea unor metode analitice deosebit de sensibile pentru determinarea cantităților de cobalt cuprinse între $4,20 \cdot 10^{-11}$ — $64,00 \cdot 10^{-11}$ g Co/cc.

Metodele au apărut în literatură (1,2.)

O substanță cu rol de catalizator într-o reacție chimică poate forma cu substanțele inițiale un complex de tranziție, care se descompune apoi regenerînd catalizatorul.

Formarea complexului de tranziție necesită o energie de activare mult mai mică. De aici se desprinde concluzia că substanțele catalitice acționează în sensul scăderii energiilor de activare.

Energia de activare E măsoară energia ce trebuie împrumutată sistemului pentru a-l face să reacționeze.

În cazul de față ne-am propus să calculăm energiile de activare pentru sistemele menționate mai sus la diferite concentrații de catalizator urmărind variația acesteia și a factorului preexponențial.

Energia de activare s-a calculat cu ajutorul relației lui Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

care după trecerea la logaritmi zecimali devine:

$$\log \cdot k = \log \cdot A - \frac{E}{2,303 RT} \quad (2)$$

Metoda analitică pe care am adoptat-o în vederea calculării energiei de activare, constă în a scădea ecuația (2) pentru o pereche de valori k_1 și T_1 corespunzătoare din ecuația similară pentru k_2 și T_2 .

Se obțin astfel această expresie:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (3)$$

De aici rezultă că pentru a afla pe E este necesar să cunoaștem valorile constantelor de viteză k pentru diferite temperaturi.

Reacțiile studiate sînt bine descrise de relațiile cinetice de ordinul întâi. Constantele de viteză se calculează după ecuația:

$$k = 2,303 \frac{\log D_1 - \log D_2}{t_2 - t_1} \quad (4)$$

în care D_1 și D_2 sînt concentrațiile (în cazul de față densitățile optice) substanței la două momente t_1 și t_2 . Am înlocuit concentrațiile cu densitățile optice întru cît reacția este urmărită spectrofotometric.

În tabelele 1 și 2 sînt date variațiile constantelor de viteză în funcție de temperatura absolută, pentru diferite concentrații de catalizator. Prin a s-a notat concentrația inițială a fluorinei.

Factorul preexponențial A s-a calculat tot cu ajutorul ecuației lui Arrhenius.

Tabelul 1

Valorile lui k pentru diferite temperaturi
(Metilfluoronă)

Reacția necatalitică

$a = 6,00 \cdot 10^{-6}$ g/cc

T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	3,86	6,12	8,44	16,24	22,61
$\log k$	2,586	2,786	2,926	3,210	3,354
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

$E = 15 \cdot 530$ cal/mol

$A = 2,08 \cdot 10^{10}$ min⁻¹

Conc. catal. $4,20 \cdot 10^{-11}$

$a = 6,00 \cdot 10^{-6}$ g/cc

T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	4,51	7,01	9,42	17,37	24,03
$\log k$	2,654	2,845	2,974	3,239	3,381
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

$E = 14 \cdot 700$ cal/mol

$A = 5,74 \cdot 10^9$ min⁻¹

Conc. catal. $7,00 \cdot 10^{-11}$ g Co/cc $a = 6,00 \cdot 10^{-6}$ g/cc

T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	5,13	7,99	10,45	18,58	25,47
$\log k$	2,710	2,902	3,019	3,269	3,406
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

 $E = 14 \cdot 074$ cal/mol $A = 2,20 \cdot 10^9$ min $^{-1}$ Conc. catal. $14,00 \cdot 10^{-11}$ g/cc $a = 6,00 \cdot 10^{-6}$ g/cc

T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	7,34	11,20	13,96	22,40	30,56
$\log k$	2,865	3,049	3,145	3,350	3,485
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

 $E = 12 \cdot 535$ cal/mol $A = 2,18 \cdot 10^8$ min $^{-1}$ Conc. catal. $21,00 \cdot 10^{-11}$ g Co/cc $a = 6,00 \cdot 10^{-6}$ g/cc

T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	9,65	14,01	16,75	26,52	33,90
$\log k$	2,984	3,146	3,224	3,425	3,530
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

 $E = 11 \cdot 035$ cal/mol $A = 2,08 \cdot 10^7$ min $^{-1}$

Tabelul 2

Valorile lui k pentru diferite temperaturi
(Fenilfluoronă)

Reacția necatalitică

 $a = 6,00 \cdot 10^{-6}$ g/cc

T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	2,02	4,08	7,13	12,01	17,23
$\log k$	2,305	2,610	2,853	3,079	3,236
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

 $E = 18 \cdot 830$ cal/mol $A = 4,58 \cdot 10^{12}$ min $^{-1}$

Conc. catal. $8,00 \cdot 10^{-11}$ g Co/cc $a = 6,00 \cdot 10^{-6}$ g/cc

T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	2,76	4,95	7,60	12,61	20,70
$\log k$	2,440	2,694	2,880	3,100	3,315
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

 $E = 17 \cdot 695$ cal/mol $A = 7,83 \cdot 10^{11}$ min⁻¹Conc. catal. $16,00 \cdot 10^{-11}$ g Co/cc $a = 6,00 \cdot 10^{-6}$ g/cc

T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	3,40	5,34	8,71	13,61	22,13
$\log k$	2,531	2,727	2,940	3,133	3,344
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

 $E = 16 \cdot 450$ cal/mol $A = 1,005 \cdot 10^{11}$ min⁻¹Conc. catal. $32,00 \cdot 10^{-11}$ gCo/cc $a = 600 \cdot 10^{-6}$ g Co/cc

T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	4,17	6,95	9,13	15,25	24,01
$\log k$	2,620	2,841	2,960	3,183	3,380
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

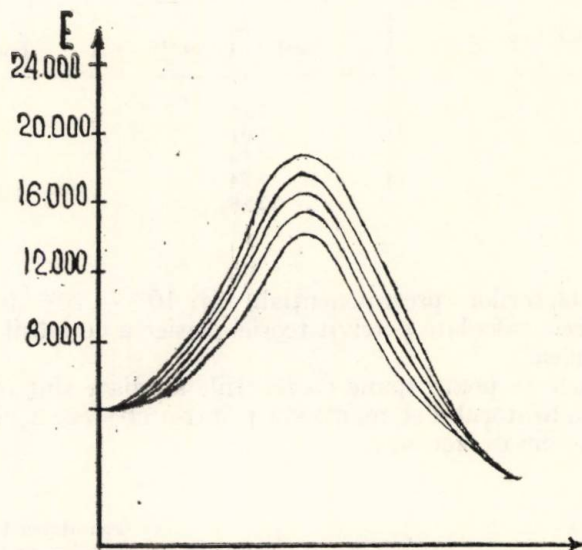
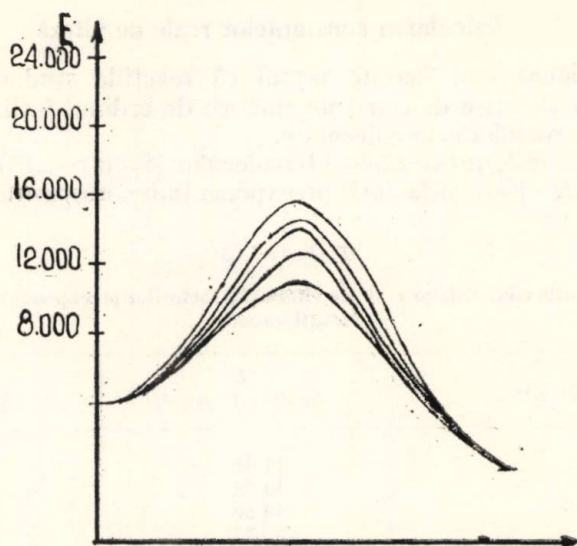
 $E = 15 \cdot 370$ cal/mol $A = 2,07 \cdot 10^{10}$ min⁻¹Conc. catal. $64,00 \cdot 10^{-11}$ gCo/cc $a = 6,00 \cdot 10^{-6}$ g/cc

T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	5,16	8,67	10,51	18,32	25,81
$\log k$	2,712	2,938	3,021	3,262	3,411
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

 $E = 14 \cdot 138$ cal/mol $A = 3,04 \cdot 10^9$ min⁻¹

În continuare se dau diagramele energiilor potențiale pentru sistemele studiate.

De menționat că întru cât nu dispunem de valorile energiilor potențiale ale reactivilor și produșilor de reacție, singura mărime semnificativă care figurează în aceste diagrame este energia de activare,



Am apreciat că prezentarea acestor diagrame este indicată pentru vizualizarea efectului de scădere a energiei de activare odată cu creșterea concentrației de catalizator.

Calcularea constantelor reale de viteză

Am menționat mai înainte faptul că reacțiile studiate în prezenta lucrare sînt bine descrise de ecuațiile cinetice de ordinul întâi, adică reacțiile sînt considerate pseudomonomoleculare.

În realitate însă, procesul este bimolecular și am redat în tabelul următor constantele de viteză și factorii preexponențiali corespunzători.

Tabelul 3

Valorile constantelor reale de viteză și a factorilor preexponențiali
(Metilfluoronă)

Conc. Co g/cc	k ($\text{mol}^{-1} \cdot 1 \cdot \text{sec}^{-1}$)	A ($\text{mol}^{-1} \cdot 1 \cdot \text{sec}^{-1}$)
—	11,95	$4,90 \cdot 10^{10}$
$4,20 \cdot 10^{-11}$	13,34	$1,35 \cdot 10^{10}$
$7,00 \cdot 10^{-11}$	14,80	$5,18 \cdot 10^9$
$14,00 \cdot 10^{-11}$	19,77	$5,14 \cdot 10^8$
$21,00 \cdot 10^{-11}$	23,72	$4,90 \cdot 10^7$

(Fenilfluoronă)

Conc. Co g/cc	k_2 ($\text{mol}^{-1} \cdot 1 \cdot \text{sec}^{-1}$)	A ($\text{mol}^{-1} \cdot 1 \cdot \text{sec}^{-1}$)
—	5,76	$10,80 \cdot 10^{12}$
$8,00 \cdot 10^{-11}$	7,01	$18,46 \cdot 10^{11}$
$16,00 \cdot 10^{-11}$	7,56	$2,37 \cdot 10^{11}$
$32,00 \cdot 10^{-11}$	9,84	$4,88 \cdot 10^{10}$
$64,00 \cdot 10^{-11}$	12,28	$7,17 \cdot 10^9$

Valorile factorilor preexponențiali de $10^{10} - 10^{12}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot 1 \cdot \text{sec}^{-1}$) corespunde cu cele calculate potrivit teoriei clasice a activării pentru reacțiile de ordinul al doilea.

În concluzie se poate spune că reacțiile studiate sînt reacții catalitice, iar acțiunea catalizatorului se manifestă printr-o creștere a vitezei de reacție și scădere a energiei de activare.

16-II-1971

Facultatea de Chimie
Catedra de Chimie Analitică

BIBLIOGRAFIE

1. Gr. Popa și D. Costache, Analele Universității București XVI, (1) 107, (1967)
2. Gr. Popa și D. Costache, Rev. Roumaine Chim. 72, 963, (1967)

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА-КОБАЛЬТ-ФЛУОРОНЫ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе представлено вычисление энергии активации реакций перекиси водорода и флуоронов, катализированных при помощи ионов кобальта.

Измеряются постоянные скорости реакций и их изменение в зависимости от колебаний температуры. Вычисляются преэкспоненциальные факторы и реальные постоянные скоростей.

ÉTUDE CINÉTIQUE DES RÉACTIONS CATALITIQUES L'EAU OXIGÉNÉE-COBALT- FLUORONE

RÉSUMÉ

Dans le présente mémoire on calcule l'énergie d'activation des réactions eau-oxygénée — fluorone catalisées par le cobalt.

On mesure les constantes de vitesse et leur variation par rapport à la temperature. On calcule les facteurs preexponentiales et les constantes de vitesse reale.

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

CHIMIE

ANUL XX — Nr. 2 — 1971

CHIMIE

COMITETUL DE REDACȚIE

Redactor responsabil: Prof. dr. docent *Petru Spacu*, membru corespondent al Academiei R. S. România

Membri: Acad. prof. *Ilie Murgulescu*; prof. dr. *Alexe Popescu*; prof. dr. docent *Ion V. Nicolescu*; prof. dr. docent *Grigore Popa*; Prof. dr. docent *N. Bărbulescu*

Secretar: Prof. dr. docent *Constanța Gheorghiu*

REDACȚIA
ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
Șoseaua Panduri nr. 90
Telefon 314000/131

S U M A R

	<u>Pag.</u>
COMITETUL DE REDACȚIE: Academician prof. I. G. Murgulescu (cu ocazia aniversării de 70 de ani).....	9
FL. BĂRBULESCU și A. GREF: Conductanța unor soluții de alcoxizi alcalini (I). Dispozitivul experimental	13
V. E. SAHINI și JOSETTE WEINBERG: Structura electronică a izomerilor xilidenului	19
D. NEGOIU, ANGELA KRIZA și M. MERCHEȘ: Comportarea termică a unor complecși de $TiCl_4$ cu baze Schiff	25
GR. POPA, C. LAZĂR, M. LUPU și C. CRISTESCU: Contribuții la chimia analitică a osmiului și ruteniului (X). Determinarea osmiului prin metoda spectrofotometrică în prezența rodiului și platinei	33
N. BĂRBULESCU, G. NICOLAE și V. NICULĂIȚĂ: Săruri de 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroxantiliu (II). Reacția cu amine aromatice. Transformarea percloratului de 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroxantiliu în perclorați de N-aril 1, 2,3,4,5,6,7,8-octahidroacridiniu	37
P. SPACU și H. DUMITRESCU: Determinarea volumetrică a insecticidului sistemic Rogor (Dimetoat).....	45
I. V. NICOLESCU, OLGA ȘERBAN, A. IONESCU, și O. POPESCU-VLĂDOIANU: Centrii activi ai catalizatorilor oxizi acizi. Geneză, proprietăți, activitate	51
TATIANA ONCESCU, M. CONTINEANU și R. N. SCHINDLER: Descompunerea termică a difenildiazometanului în absența solventului (III)	69
MARTA STAN, FLORICA ZĂLARU și G. IONESCU: Contribuții la chimia sărurilor cuaternare de amoniu. Halogenomercurați (II) micști cu cifra de coordinație trei	77
F. CORNEA, C. FULEA, și T. CONSTANTINESCU: Comportarea și caracterizarea cromatografică pe strat subțire a unor compuși din clasa tioamidelor. Derivați ai tioureei, tioacetamidei, tiobenzomorfolidei și tiobenzopiperidinei (I).	87

	<u>Pag.</u>
RODICA VÎLCU și FLORICA IRINEI: (IV). Crioscopia diferențială în sisteme ternare, sistemul $\text{Cl}(\text{Li} - \text{Cs}) + \text{H}_2\text{O}$ și binarele asociate	103
CONSTANTA GHEORGHIU și LUCIA ANTONESCU: Contribuții la chimia coordinativă a molibdenului (II): Complecși ai Mo(V) cu derivați de biguanidă..	113
VASILICA CROITORU și GRATIELA BOBULESCU: Determinarea constantelor de ionizare ale indicatorilor roșu de metil și metiloranj, prin metoda spectrofotometrică, utilizând procedee grafice	125
C. CONTESCU, I. SALAGEANU, D. FATU și E. SEGAL: Studiul proprietăților chemisorptive ale filmelor de germaniu. Sistemul germaniu-hidrogen....	135
A. STRATULA-CIOBANU și R. ELIESCU-DRAGAN: Spectrele I. R. ale unor sisteme binare: acid alifatic- amină aromatică.....	147
F. ALBERT, AURELIA MEGHEA și CLAUDIA PANAIT: Oxidarea aminelor aromatice. (III). Oxidarea dimetilanilinei cu clorit de sodiu	153
I. PETRE: Corecții perturbatoionale în metoda Huckel. Superpolarizabilități	161
C. D. ALBU: Studii asupra celulozei din stuț.....	169
M. A. CONTINEANU și K. GRÜBEL: Ioni pozitivi în spectrele de masă ale unor compuși halogenați	175
D. ZĂVOIANU: Cercetări asupra hidrolizei alcaline a unor nitrili alfa, beta nesaturati	183
D. COSTACHE: Cinetica reacțiilor catalitice apă oxigenată-cobalt-violet de pirocatehină și apă oxigenată-cobalt-quercetină	199

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	<u>Стр.</u>
РЕДАКЦИОННЫЙ КОМИТЕТ: 70-ая годовщина академика профессора док- тора И. Г. Мургулеску.....	9
ФЛ. БЭРБУЛЕСКУ и А. ГРЕФ: Электропроводимость некоторых растворов щёлочных алкоксидов. (I) Экспериментальный прибор	13
В. Е. САХИНИ и Ж. ВЕЙНБЕРГ: Электроническая структура изомеров.....	19
Д. НЕГОЮ, А. КРИЗА и М. МЕРКЕШ: Термическая ноступания нескольких соединениях Ti(IV) с основным Шиффа	25
ГР. ПОПА, К. ЛАЗЭР, М. ЛУПУ и К. КРИСТЕСКУ: К вопросу об анали- тической химии осмия и рутения	33
Н. БЭРБУЛЕСКУ, Т. НИКОЛАЕ и В. НИКУЛЭИЦЭ: Соли 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, октагидроксантилия. II Реакция их с ароматическими аминами предра- щение перхлората 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-октагидроксантилия в перхлораты N—арил 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-октагидроакридиния	44
П. СПАКУ и Х. ДУМИТРЕСКУ: Объемное определение системного инсекти- цида Rozog	48
И. В. НИКОЛЕСКУ, О. ШЕРБАН, А. ИОНЕСКУ и О. ПОПЕСКУ—ВЛЭДО- ЯНУ: Активные центры катализаторов-кислыеокиси. Образование, свойства, активности.....	51
Т. ОНЧЕСКУ, М. КОНТИНЯНУ, Р. Н. ШИНДЛЕР: Термическое разложение дифенил диазометана в отсутствии растворителя (III)	69
М. СТАН, ФЛ. ЗЭЛАРУ и Г. ИОНЕСКУ: Вклад по химии солей куатернарного аммиака. Смешанные галоидротуты (II) комплексы с координационным числом-три	77
Ф. КОРНЯ, К. ФУЛЯ и Т. КОНСТАНТИНЕСКУ: Тонкослойное хроматогра- фическое поведение и характеризование некоторых веществ из класс тию- амидов. Производные тиюмочевины, тиюкусусногоамида, тиюбензморфоли- ды и тиюбензипериды. (I).....	87

	Стр.
Р. ВЫЛКУ и ФЛ. ИРИНЕЙ: Дифференциальная криоскопия в трехкомпонентных системах. Система $\text{Cl} (\text{Li}-\text{Cs}) + \text{H}_2\text{O}$ и ассоциированные двухкомпонентные системы.....	103
К. ГЕОРГИУ и Л. АНТОНЕСКУ: Вклад по координативной химии молибдена (II). Комплексы молибдена (V) с производными водными бигуанида	122
В. КРОЙТОРУ и Г. БОБУЛЕСКУ: Определение ионизационных констант индикаторов метиль красной и метиль оранж графическим методом спектро-фотометрических данных.....	134
К. КОНТЕСКУ, И. СЭЛЭДЖАНУ, Д. ФЭТУ и Е. СЕГАЛ: Изучение хемосорбтивных свойств германиевых тонких пленок. Систем германий-водород..	135
А. СТРАТУЛЭ-ЧОБАНУ и Р. ЕЛИЕСКУ-ДРЭГАН: Инфра-красные спектры некоторых увоидных системах: алифатическая кислота-ароматическая амина	147
Ф. М. АЛБЕРТ, А. МЕГЯ и К. ПАНАЙТ: Окисление ароматических аминов (III). Окисление диметиланилина хлоритом натрией	153
И. ПЕТРЕ: Сверхполяризуемости в методе хюкеля.....	161
К. Д. АЛБУ: Изучение стенок целлюлозы.....	169
М. А. КОНТИНЯНУ и К. ГРУБЕЛ: Масс-спектр некоторых надгалоидированных соединений.....	175
Д. ЗЭВОЯНУ: Структура и реактивность нитрилов.....	183
Д. КОСТАКЕ: Кинетическое изучение каталитических реакций перекись водорода-кобальт-пирокатехин фиолетов и перекись водорода-кобальт с куертецинами	207

S O M M A I R E

	<u>Page</u>
COMITÉ DE RÉDACTION: L'academicien professeur I. G. Murgulescu à son 70 — ème anniversaire.....	9
FL. BARBULESCU et A. GREF: La conductance de quelques solutions d'alcoxydes alcalins. (I). Dispositif expérimental	13
V. E. SAHINI and JOSETTE WEINBERG: Electronic Structure of Xylidine Isomers	19
D. NEGOIU, ANGELA KRIZA and M. MERCHES: Thermal Behaviour of some $TiCl_4$ Complexes with Schiff Bases	25
GR. POPA, C. LAZAR, M. LUPU and C. CRISTESCU: Spectrophotometric Determination of Osmium in the Presence of Rhodium and Platinum....	36
N. BĂRBULESCU, G. NICOLAE and V. NICULAITA: 1, 2, 3,4,5,6,7,8-octahydroxynthylum Salts (II). The reaction with aromatic amines	44
P. SPACU and H. DUMITRESCU: Volumetric Determination of Systemic Insecticide Rogor (Dimetoat).....	49
I. V. NICOLESCU, OLGA SERBAN, A. IONESCU et O. POPESCU-VLADOLIANU: Les centres actifs des catalyseurs oxydes-acides. Génese, propriétés, activité	51
TATIANA ONCESCU, M. CONTINEANU and R. N. SCHINDLER: The Thermal Decomposition of Diphenyldiazomethane in the Absence of the Solvent (III)	75
MARTA STAN, FLORICA ZĂLARU and G. IONESCU: Quaternary Ammonium Salts. Contributions to the Study of Some Mixed Trihalogeno Complexes of Mercury (II) with Coordination Number 3	77
F. CORNEA, C. FULEA et T. CONSTANTINESCU: Le comportement et la caractérisation chromatographique de quelques thioamides par chromatographie de quelques thioamides par chromatographie sur couce mince. Dérivés de la thiourée et thioacétamide, thiobenzomorpholides, thiobenzopyrédides (I).	87
RODICA VÎLCU and FLORICA IRINEI: Differential Cryoscopy in Ternary Systems, System $Cl(Li-Cs) + H_2O$ and Associated Binaries.....	103

	<u>Page</u>
CONSTANTA GHEORGHIU and LUCIA ANTONESCU: Contributions to the Coordinative Chemistry of Molybden (II). Complexes of Molybden (V) with Byguanide Derivatives	123
VASILICA CROITORU et GRATIELA BOBULESCU: La détermination des constantes d'ionisation des indicateurs méthylrouge et méthilorange, par la méthode spectrophotométrique, en utilisant les procédés graphiques.....	134
C. CONTESCU, I. SALAGEANU, D. FATU and E. SEGAL: The Study of the Chemisorptive Properties of the Thin Germanium Films. The Germanium — Hydrogen System	135
A. STATULA-CIOBANU et R. ELIESCU-DRAGAN: Les spectres infrarouges des quelques systemes binaires: acide aliphatique-amine aromatique	147
F. ALBERT, AURELIA MEGHEA and CLAUDIA PANAIT: Oxidation of Aromatic Amines. (III) Oxidation of Dimethylaniline with Sodium Chlorite....	153
I. PETRE: Des Corrections perturbationnelles dans la méthode de Hückel. Superpolarisabilités	161
C. D. ALBU: The Studies upon the Reed Cellulose	169
M. A. CONTINEANU and K. GRÜBEL: Positive-ion Mass Spectra of Some Perhalogenated Compounds	175
D. ZAVOIANU: Recherches sur l'hydrolyse alcaline des nitriles alpha, beta non saturés	183
D. COSTACHE: La cinétique des réactions catalytique l'eau oxygénée-cobalt-violet de pirocatechine et l'eau oxygénée-cobalt-quercetine.....	207



ACAD. PROF. I. G. MURGULESCU

ACADEMICIAN PROF. I. G. MURGULESCU
(cu ocazia aniversării de 70 de ani)

La 27 ianuarie 1972, Prof. I. G. Murgulescu, membru titular al Academiei R.S.R. și profesor de Chimie fizică la Universitatea din București a împlinit vârsta de 70 ani.

Acest număr din Analele Universității, seria Chimie, este dedicat acestei aniversări, în semn de omagiu pentru activitatea multiplă și complexă desfășurată de Acad. Prof. I. G. Murgulescu, dealungul a peste 46 de ani.

Născut pe meleagurile Olteniei în comuna Cornu, după ce a urmat cursurile școlii primare din comună și cele secundare la liceul din Craiova, își continuă studiile la Facultatea de Științe din Cluj.

În anul 1928 își ia licența în Chimie cu mențiunea „cu distincție”, iar în 1930 doctoratul în Chimie cu mențiunea „magda cum laude” pe baza lucrării „Tiosulfatii complecși ai cuprului”.

Remarcat prin rezultatele obținute în cursul anilor de studii datorită unei pregătiri profesionale deosebite, a fost reținut ca preparator și avansat apoi ca asistent la laboratorul de Chimie Anorganică și Analitică a Universității din Cluj, funcționând pînă în 1934.

Pasionat pentru munca de laborator și de bibliotecă, și-a putut dezvolta personalitatea sa în mediul propice al școlii de Chimie de la Cluj și a căpătat o pregătire deosebită în domeniul Chimie fizice, domeniu în care încă de pe atunci a adus contribuții esențiale.

Ulterior (1932 — 1933) și-a completat formația sa științifică la Institutul de Chimie Fizică al Universității din Leipzig, lucrînd în domeniul fotochimiei.

În anul 1934, ocupă prin concurs conferința de Chimie Analitică și Chimie Fizică la Școala Politehnică din Timișoara desfășurînd o intensă activitate didactică și științifică, pe baza căreia

este numit în 1944 profesor de Chimie fizică. În anul 1949 este transferat la Facultatea de Chimie a Universității din București, unde conducând Catedra de Chimie fizică, dezvoltă numeroase domenii de predare și de cercetare științifică și pune astfel bazele unei școli moderne de Chimie fizică, a cărui renume a depășit de mult hotarele țării.

Prof. I. G. Murgulescu a desfășurat și desfășoară o intensă activitate de cercetare științifică, aducând contribuții deosebite la rezolvarea unor probleme de mare actualitate.

Cercetările sale științifice, singur sau în colaborare, se referă la diferite domenii ale Chimiei fizice, Chimiei anorganice și analitice.

Primele cercetări, începând cu teza de doctorat, aparțin domeniului chimiei combinațiilor complexe, unde folosind metode electrochimice, a pus în evidență formarea diferitelor tipuri de tiosulfați complecși de cupru și argint.

Cu ajutorul determinărilor spectrofotometrice, crioscopice și conductometrice, a stabilit constituția sării lui Durant.

Tot pe cale spectrofotometrică a studiat sărurile de cupru și cobalt în soluție și natura legăturii chimice în oxalații complecși de crom, mangan, fier și cobalt.

Studiile privind proprietățile refractometrice ale soluțiilor apoase de electroliți, l-au condus la elaborarea unor metode noi pentru calculul indicilor de refracție ale amestecurilor de electroliți și refracțiile ionice individuale și aplicarea uneia dintre aceste metode pentru determinarea refracțiilor ionilor complecși hexaciațoniferat ai Fe(II) și Fe(III).

În domeniul fotochimiei, Prof. I. G. Murgulescu a studiat randamentul cuantic și mecanismul reacției fotochimice de descompunere a cobaltoxalatului de potasiu precum și a difenildiazometanului în soluție.

Prof. I. G. Murgulescu a studiat cinetica reacției dintre clorura de benzil și isoamilatul de sodiu, cinetica de descompunere în soluție apoasă a oxalatului de cobalt(III) precum și cinetica de descompunere termică a metanului.

În domeniul reacțiilor în fază solidă și la interfețe, a studiat cinetica deshidratării unor cristalohidrați, aceea a oxidării magneziului, cuprului și zincului, a nitrurării magneziului, ca și cercetări asupra pasivării anodice a unor oțeluri (Cr-Ni-Mn).

Contribuția Prof. I. G. Murgulescu în domeniul termodinamicii chimice, se referă la disocierea carbonatului de calciu, la studiul activității termodinamice a soluțiilor și aliajelor, precum și la solubilitatea și energia liberă a cromatului de argint.

Pe baza măsurărilor ebulliometrice a determinat constanta de disociere a α -nitrozo- β -naftolului în soluție, iar pe cale calorimetrică, a determinat căldura de dizolvare a iodatului de sodiu.

O contribuție deosebit de valoroasă a Acad. Prof. I. G. Murgulescu atât din punct de vedere teoretic cât și experimental o constituie cercetările în domeniul fizico-chimiei sărurilor topite. Astfel, a studiat diferite proprietăți termodinamice ale amestecurilor binare de săruri topite prin determinarea forțelor electromotoare, criometrice și măsurători de tensiune de vapori; proprietăți de transport a sărurilor topite, viscozitate, conductivitate electrică, proprietăți optice și căldura de amestecare.

În domeniul chimiei analitice, Profesorul I. G. Murgulescu a elaborat metode analitice noi pentru mercur, a folosit pentru prima oară acidul orto-clorbenzoic în volumetrie și a adus o contribuție prețioasă la utilizarea indicatorilor de absorbție. A pus la punct metode de determinare a molibdaților și wolframaților cu azotat de argint. A elaborat o metodă directă de analiză conductometrică și a adus contribuții la teoria proceselor de oxido-reducere folosite în metode analitice. Deasemenea a publicat studii asupra teoriei determinării punctului de echivalență în titrimetrie și s-a ocupat de determinarea potențialelor normale de electrod.

Ca o recunoaștere a contribuției sale multiple și valoroase în domeniul cercetării științifice, Prof. I. G. Murgulescu a fost ales în 1949 membru al Academiei R.S.R., Instituție în care, în calitate de vicepreședinte și apoi de președinte, a desfășurat o intensă activitate, dint totodată o deosebită atenție cercetării științifice în cadrul institutelor Academiei, cu privire la orientarea și elaborarea planurilor de perspectivă.

Dezvoltarea cercetării științifice în secția de Chimie fizică a Centrului de Cercetări chimice a condus, în mod firesc la crearea în anul 1969 a unui Centru de Chimie fizică, în care, sub conducerea sa, se desfășoară cercetări la un înalt nivel științific bine cunoscute și apreciate peste hotare.

Calitățile sale excepționale de organizator și cunoscător al învățământului s-au evidențiat în activitatea de Rector al Institu-

tului Politehnic din Timișoara, de Rector al Universității din București, cât și ca Ministru al Învățământului.

Activitatea neobosită de profesor și savant ilustrată prin simț profund al datoriei, spirit de inițiativă, orizont larg, meticulozitate și exigență, împletită cu dăruire și dragoste pentru învățământ și cercetare, constituie un imbold și un exemplu pentru întregul tineret studios, cât și pentru colaboratori.

COMITETUL DE REDACȚIE

LA CONDUCTANCE DE QUELQUES SOLUTIONS D'ALCOXYDES ALCALINS

I. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

FL. BĂRBULESCU et A. GREF

Résumé. On donne un nouveau dispositif pour déterminer la conductance des solutions d'électrolytes

Les alcoxydes alcalins sont caractérisés par une grande instabilité¹. En réaction avec l'eau, le bioxyde de carbone et l'oxygène du milieu ambiant ils peuvent conduire à des valeurs erronées de la conductance. C'est pourquoi il faut procéder à des déterminations de conductance ainsi qu'à la préparation des solutions, uniquement dans une atmosphère inerte.

Le présent ouvrage décrit un nouveau dispositif apte à mesurer avec précision la conductance des solutions instables d'électrolytes selon leur concentration.

Le principe de la méthode consiste dans la concentration successive des solutions à étudier. A partir du solvant pur on ajoute graduellement de la solution concentrée. La contribution du solvant à la conductance de la solution est déterminée avec précision dès le commencement. Le procédé s'avère nettement avantageux par rapport à celui de la dilution successive.

Parmi les dispositifs recommandés pour effectuer des mesures en atmosphère inerte, ceux de J. Barthel² et Kay³ sont plus représentatifs. Comparé à ceux-là, le dispositif présenté ici a l'avantage d'une manipulation facile, tout en permettant l'obtention de valeurs précises de la conductance. Il est constitué (fig. 1) d'un ballon à cinq cols auxquels sont fixés, par des bouchons à rodage normal: à l'orifice central (1)—la tige d'un agitateur à câble flexible dont l'adhérence étanche au ballon est réalisée par un tube calibré, long de 7 cm. environ. Par le col (2) on introduit la cellule proprement dite, constituée d'électrodes annulaires, coaxiales, fixés dans un tube en verre; les contacts à l'extérieur sont passés par l'intérieur du tube. Ce col est muni d'un vase de sûreté, contenant du solvant à la même température qu'à l'intérieur du ballon. Par (3) on fait pénétrer la tige d'un thermomètre Beckmann, préalablement étaloné. En (4) est fixé le doseur du solvant. Dans le col (5), par l'intermédiaire d'une garniture de téflon, on fixe une pellicule de caoutchouc naturel, qui peut être traversée par l'aiguille d'une seringue microlitrique. L'ensemble est introduit dans un thermostat U—10 rempli d'huile, muni d'un dispositif d'agitation et de refroidissement supplémentaire.

Pour que les valeurs des conductances équivalentes, obtenues par voie expérimentales puissent être exploitées au moyen de l'une des équations connues^{4 5 6}, il est nécessaire que l'erreur de détermination soit inférieure à 0,1%.

On arrive à ce résultat en utilisant un pont de grande sensibilité pour mesurer la résistance et en déterminant de façon aussi précise que possible la constante de la cellule (K), la concentration (c) et la température de la solution.

On a recours, à cet effet, à un pont Wyna-Kerr, avec lequel la conductance (G) déterminée parallèlement à la capacité, est obtenue avec une précision de 0,02%. Afin que les erreurs impliquées dans la détermination de la conductance par la variation de la température, ne dépassent pas la limite de 0,02%, il convient que la température soit maintenue constante, entre les limites de $\pm 0,01^\circ\text{C}$, le coefficient de température de la conductance étant de 1,5%.

Le maintien d'une température constante entre ces limites a imposé le recours à un récipient de mesure relativement grand (500cm^3), aussi bien qu'un régime constant d'agitation de la solution en un débit constant de l'eau de refroidissement dans le thermostat.

La détermination de la constante de la cellule a été faite suivant la méthode Fouss-Zwolenik⁷, avec des solutions aqueuses de KCl à $25^\circ \pm 0,01^\circ\text{C}$ dans le domaine de la concentration $10^{-3} < c < 10^{-2}$, en utilisant la relation connue:

$$K[\text{cm}^{-1}] = \Lambda C 10^{-3} / (G_{\text{sol}} - G_{\text{eau}}) = \chi / (G_{\text{sol}} - G_{\text{eau}}) \quad (\text{I})$$

où Λ = la conductance équivalente de la solution

Les valeurs de la conductance pour les concentrations avec lesquelles on a déterminé la constante, ont été calculés suivant l'équation:

$$\Lambda = \Lambda_0 - Sc^{1/2} + Ec \log c + Jc, \quad (\text{II})$$

dont les coefficients ont été déterminés pour les conditions données: $T = 293,16^\circ\text{K}$, D (constante diélectrique de l'eau) = 78,54, η (viscosité de l'eau) = 0,008949 P et Λ_0 (conductance équivalente limite) = $149,93 \Omega^{-1}\text{cm}^2$.

L'équation (II) avec des coefficients numériques sera:

$$\Lambda = 149,93 - 94,65 c^{1/2} + 58,74 c \log c + 198,4 c \quad (\text{III})$$

Les conductances ainsi calculées, suivant la molalité de la solution et la constante de la cellule obtenue de l'équation (I) sont signifiées dans le tableau I

On note une concordance satisfaisante entre la constante déterminée avec les conductances calculées et celle déterminée avec la conductance standard donnée dans les tableaux (10^{-2} N). De même, la constante ainsi obtenue ne dépend pas de la résistance mesurée, sur un domaine de concentration relativement grand; ceci démontre que la cellule ne présente pas d'effets de polarisation⁸.

Les solutions de KCl ont été préparés par passage et la concentration équivalente (c) a été calculée à partir de celle molale (m).

$$c/m = d_0 - (d_0 M/1000 - k) m$$

TABLEAU I

$m \cdot 10^4$	$\chi[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \cdot 10^4$	$K[\text{cm}^{-1}]$
10,028	1,469612	0,7721
20,057	2,917927	0,7724
30,078	4,347098	0,7728
40,101	5,767132	0,7725
50,144	7,177725	0,7724
60,174	8,581824	0,7726
	14,1141*	0,7720
		$K = 0,7724$

* Valeur standard de la solution 10^{-2} N

$k = 0,0269$ étant le coefficient de contraction, obtenu de la variation de la densité avec la molalité et $d_0 = 0,9971 \text{ g/cm}^3$ — la densité de l'eau à $25^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$, ce qui conduit à

$$c/m = 0,9971 - 0,0474 m \quad (\text{IV})$$

qui est la relation de conversion utilisée.

La précision de détermination de la concentration est de 0,02%. Pour préparer les solutions, on a utilisée du sel Merck et de l'eau quatre fois distillée, dont la conductance spécifique a été en moyenne $1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ce qui représente une correction inférieure à 1% pour toutes les déterminations effectuées.

Etant données les précisions de détermination des paramètres expérimentaux dont dépend la conductance équivalente, on détermine une précision moyenne en Λ de 0,04%, à l'aide de la loi de propagation des erreurs.

Si l'on utilise le dispositif qu'on vient de décrire, la marche d'une détermination sera la suivante:

On fait passer par le dispositif à mesurer de l'argon purifié de CO_2 , H_2O , et O_2 . On introduit un certain volume de solvant, mesuré au doseur (4), à débit constant et faible; la précision de mesurage du volume est de 0,1%. L'argon disloqué sort par le vase de sûreté. On met l'agitateur en fonction et l'équilibre thermique s'établit au bout de deux heures environ. On détermine la conductance du solvant et l'on passe aux concentrations successives.

TABLEAU II

$c \cdot 10^3$	$\Lambda[\Omega^{-1} \text{cm}^2]$
1,4440	146,93
2,5402	145,84
4,0196	144,73
5,4908	143,90
6,8889	143,28

La vérification de la constante et du dispositif tout entier a été faite avec des solutions aqueuses de KI à $25^\circ \pm 0,01^\circ\text{C}$, pour lesquelles il existe des données de comparaison dans la littérature. Le tableau II comprend les conductances équivalentes, déterminées en fonction de la concentration.

Ces données ont été exploitées avec l'équation (II) où les coefficients ont les expressions suivantes⁹:

$$S = \alpha\Lambda_0 + \beta = 0,8204 \cdot 10^6 / (DT)^{3/2} \cdot \Lambda_0 + 82,501 / \eta (DT)^{1/2} \quad (\text{V})$$

$$E = E_1\Lambda_0 - E_2 = 6,7747 \cdot 10^{12} / (DT)^3 \cdot \Lambda_0 - 0,9977 \cdot 10^8 / \eta (DT)^2 \quad (\text{VI})$$

$$J = \sigma_1\Lambda_0 + \sigma_2 \quad (\text{VII})$$

où

$$\sigma_1 = (x^2 a^2 b^2 / 12c) [h(b) + 0,9074 + \ln(xa/c^{1/2})]$$

$$\sigma_2 = \alpha\beta + 11\beta xa / 12c^{1/2} - (xab\beta / 8c^{1/2}) [1,0170 + \ln(xa/c^{1/2})]$$

$$h(b) = (2b^2 + 2b - 1) / b^3$$

$$b = e^2 / aDkT \quad \text{et} \quad x^2 = (\pi Ne^2 / 125 DkT) \cdot c$$

Toutes les notations (x,a,b) ont les significations de la théorie classique des solutions. Dans les expressions des coefficients de l'équation (II) interviennent aussi les constantes universelles: $e = 4,80 \cdot 10^{-10}$ ues, $k = 1,38$ erg./mol.grd., $N = 6,024$ molec./mol.

Connaissant la température, la constante diélectrique et la viscosité, l'équation (II) devient une fonction de concentration et deux paramètres

$$\Lambda = \Lambda(c, \Lambda_0, a) \quad (\text{VIII})$$

Des données expérimentales $\Lambda(c)$, par une série d'approximations successives, on déduit les paramètres Λ_0 et a . La tentative de les obtenir en résolvant un système de deux équations à deux inconnues, en utilisant des paires de données $\Lambda(c)$, conduit à des valeurs erronées, étant donné la dépendance compliquée qui rattache la conductance à la concentration.

On procède comme suit: Avec l'approximation Shedlowsky

$$\Lambda'_0 = \Lambda_0 + Bc \quad (\text{IX})$$

où

$$\Lambda'_0 = (\Lambda + \beta c^{1/2}) / (1 - \alpha c^{1/2})$$

on détermine une valeur initiale Λ_0 . A partir de celle-ci on calcule les coefficients S et E et de l'équation (II) on sépare une nouvelle variable dépendante

$$\Lambda' = \Lambda + Sc^{1/2} - Ec \log c$$

Avec la méthode des plus petits carrés, on détermine la droite

$$\Lambda' = \Lambda_0 + Jc \quad (\text{X})$$

de l'ordonnée et de la pente de laquelle on obtient Λ_0 et J .

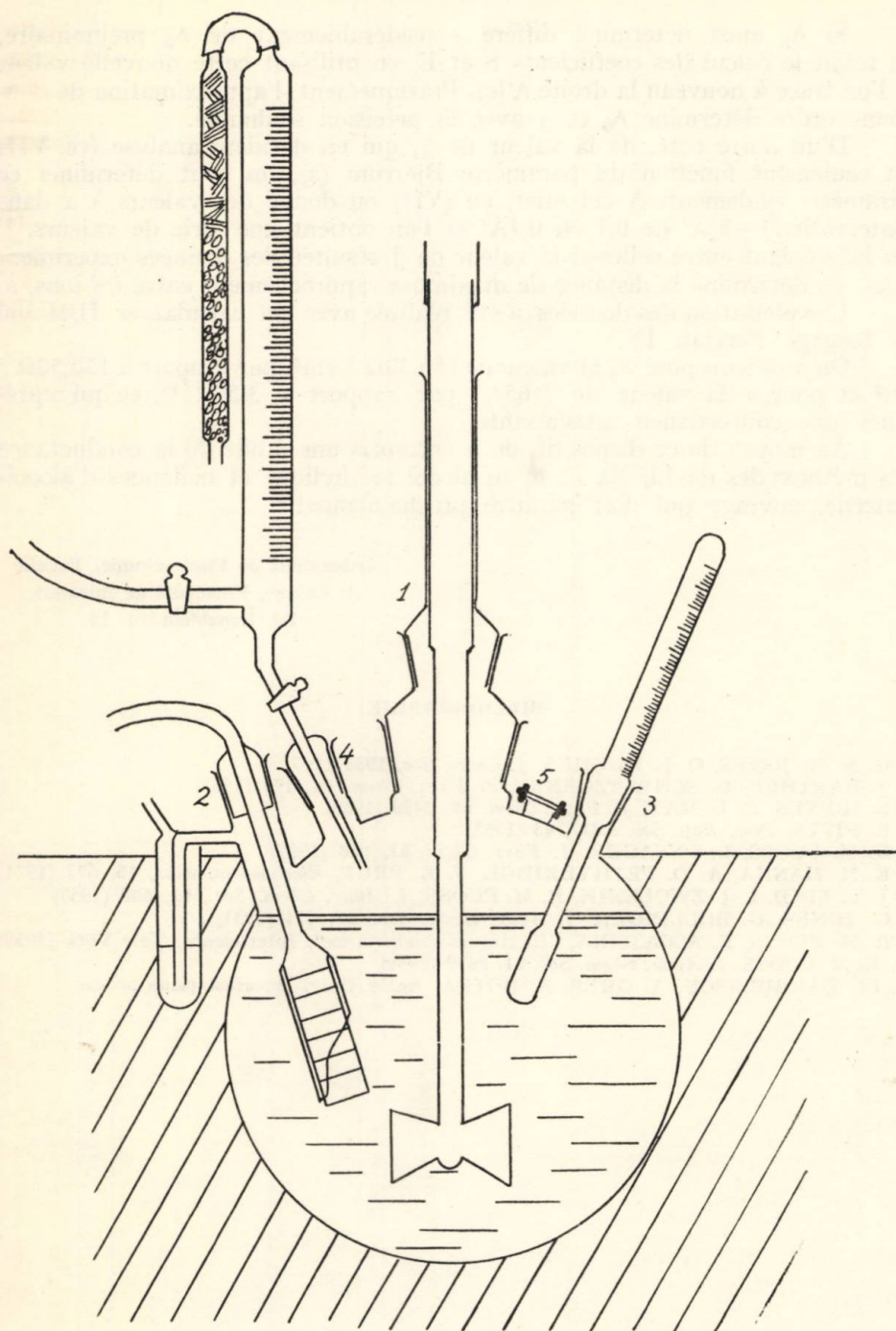


Fig. 1

Si Λ_0 ainsi déterminé diffère considérablement de Λ_0 préliminaire, on refait le calcul des coefficients S et E, en utilisant cette nouvelle valeur et l'on trace à nouveau la droite $\Lambda'(c)$. Pratiquement, l'approximation de deuxième ordre détermine Λ_0 et J avec la précision souhaitée.

D'un autre côté, de la valeur de J, qui en dernière analyse (ec. VII) est seulement fonction du paramètre Bjerrum (a), on peut déterminer ce paramètre également. A cet effet, en (VII) on donne des valeurs à a dans l'intervalle $[1-5]A^\circ$ de 0,1 en $0,1A^\circ$ et l'on obtient une série de valeurs J. En interpolant entre celles-ci la valeur de J résultée des données expérimentales, on détermine la distance de maximum rapprochement entre les ions, a.

L'exploitation des données a été réalisée avec un ordinateur IBM-360 en langage Fortran IV.

On a obtenu pour Λ_0 la valeur de $150,39\Omega^{-1} \text{ cm}^2$, par rapport à $150,52\Omega^{-1} \text{ cm}^2$ et pour a la valeur de $3,65A^\circ$, par rapport à $3,50A^\circ$ ¹⁰, ce qui représente une concordance satisfaisante.

Au moyen de ce dispositif, on a entrepris une étude de la conductance des méthoxydes de Li, Na et K en alcool méthylique et mélanges d'alcool-benzène, ouvrage qui doit paraître prochainement¹¹.

Laboratoire de Electrochimie, Faculté
de Chimie, Université de Bucarest,
Bd. Republicii No. 13

BIBLIOGRAPHIE

1. G. E. M. JONES, O. L. HUGHES, *J. Chem. Soc.* 1934 1197
2. J. BARTHEL, G. SCHWITZGEBEL, *Z. Phys. Chem.* 54, 173 (1967)
3. L. HOWES, R. L. KAY, *J. Phys. Chem.* 69, 2420 (1965)
4. E. PITTS, *Proc. Roy. Soc. A* 217, 43 (1953)
5. R. M. FUOSS, L. ÖNSAGER, *J. Phys. Chem.* 61, 668 (1957)
6. E. M. HANNA, A. D. PETHYBRIDGE, J. E. PRUE, *Electrochem. Acta*, 16, 677 (1971)
7. J. E. LIND, I. J. ZWOLENIK, R. M. FUOSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 668 (1957)
8. G. JONES, G. BOLLINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 411 (1931)
9. R. M. FUOSS, F. ACCASCINA, "Electronic conductance", Interscience, New York (1959)
10. R. M. FUOSS, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 2659 (1959)
11. FL. BĂRBULESCU, A. GREF, A. BOTEA, *Anale Univ. Bucarest* (sous presse)

ELECTRONIC STRUCTURE OF XYLIDINE ISOMERS

V. E. SAHINI and JOSETTE WEINBERG

SCF-HMO and SCF-PPP-MO Methods were used in order to study the xylidine isomers and the results were correlated with their ultraviolet spectra and basicity constants.

The isomerism seems to account mainly for the different values of basicity constants.

The six isomers of xylidine are an interesting case of trisubstituted benzenes in which as a result of the isomerism, they differ in some properties, in particular pK_a values.

The aim of the present paper is to correlate the electronic structure of xylidines, obtained by MO methods, with their basicity constants.

METHOD OF CALCULATION

Two semiempirical π electronic approximation were used for calculations.

1. SCF-MO-Hückel Method (1,2)

This method allows the variation of Coulomb integrals with the charge densities according to the ω treatment and simultaneously allows the modification of resonance integrals with bond orders, by an iterative technique.

The iterative expressions are:

$$\alpha_i^t = \alpha_i^{t-1} + [1 - q_i^{(t-1)}] \omega \beta_0$$

$$\beta_{ij}^t = \frac{a + b[p_{ij}^{(t-1)}]}{c + d[p_{ij}^{(t-1)}]}.$$

The resonance integral expression, together with the values of the coefficients a , b , c , d were used as indicated in the literature (3).

A modification of the ω — technique due to Etiinger (4) was applied; it consists of taking the average charge densities and bond orders of two preceding iterations as the input for the next iteration. The criterion of self-consistency was a variation of less than 10^{-3} in charge density and bond order values.

The initial parameter values (3,5) used in this methods, are given in Table 1.

TABLE 1
Parameter Values in SCF-MO-Huckel Method

Element	Coulomb Integral			Bond Integral	Refs.
Nitrogen	$h_{\ddot{N}} = 1.5$			$K_{C-N} = 0.8$	(5)
Amine (inductive model = C — NH ₂)	$h_C = 0.1$				
Methyl (inductive model = C—Me)	$h_C = -0.5$			$K_{C-Me} = 0$	(5)
Bond	a	b	c	d	Refs.
C—C (aromatic)	4.7518	4.2961	5.60	3.0000	(3)
C— $\ddot{N}$ (amino)	6.2454	9.8470	5.25	5.2888	
	$\omega = 1.4$				

2. SCF-MO-PPP Method (6,7)

In this method the bicentric electronic integrals were calculated using the uniformly charged sphere approximation (6,8) the monocentric electronic integrals were obtained from the difference between the ionization potential and the electronic affinity of a free atom in its valence state.

The initial parameter values used (4,6,9,10) are given in Table 2.

For the methyl groups, only the inductive effect was considered.

TABLE 2
Parameter Values Used in SCF-MO-PPP Method

Integral	R (in Å)	Value (eV)	Observations	Refs.
(CC/CC)	0	10.53	—	(6)
(CC/CC)	0	9.35	carbon atom adjacent to methyl group	(4)
(CC/CC)	0	10.77	carbon atom adjacent to amino group	
(C ₁ C ₁ /C ₂ C ₂)	1.40	7.28	—	
(C ₁ C ₁ /C ₃ C ₃)	2.43	5.40	—	
(C ₁ C ₁ /C ₄ C ₄)	2.80	4.87	—	
(NN/NN)	0	12.80	—	(9)
(NN/C ₁ C ₁)	1.35	9.85	—	
(NN/C ₂ C ₂)	2.38	6.18	—	
(NN/C ₃ C ₃)	3.65	3.84	—	
(NN/C ₄ C ₄)	4.15	3.39	—	
IP _{C+}	0	-11.22	—	(6)
IP _{C+}	0	-10.04	carbon atom adjacent to methyl group	(4)
IP _{C+}	0	-11.46	carbon atom adjacent to amino group	
IP _{N+}	0	-22.10	—	(9)
β _{CC}	1.40	-2.39		(6)
β _{CN}	1.35	-2.56		(10)

RESULTS AND DISCUSSION

1. Ultraviolet spectra

The computed electronic transition energies of xylidine isomers were compared with the experimental values.

Table 3 shows the theoretical and experimental (11) transition energies for the first two bands, labeled B and C.

The values obtained by the SCF-MO-PPP method show a better agreement with the experimental values, as compared to those obtained by the SCF-MO-Hückel method.

The positive value obtained for the net charge on the nitrogen is in agreement with the dipole moments of xylidines; that is: for 2,4-xylidine the net charge on nitrogen is + 0.37 and the dipole moment 1.40 *D* (12); for 2,6-xylidine the net charge is + 0.36 and the dipole moment 1.63 *D* (12).

Fig. 1 shows the charge density variation, computed by the SCF-MO-PPP method, in the ground and in the two lower excited states for one of the xylidine isomers (2,4-xylidine).

TABLE 3

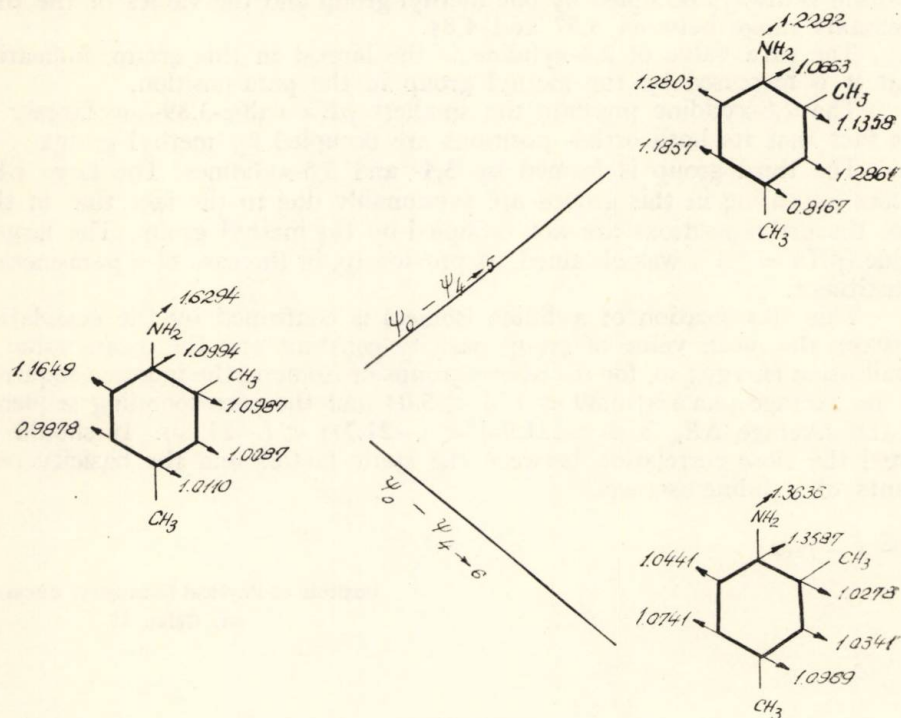
Isomer	Band	E_t		
		SCF-MO-PPP Method	SCF-MO-Huckel Method	Experimental Ref. (11)
2,3-xylylidine	B	4.78	4.34	5.26
	C	4.64	4.22	4.34
2,4-xylylidine	B	4.91	4.35	5.25
	C	4.22	4.21	4.25
2,5-xylylidine	B	4.88	4.34	5.25
	C	4.58	4.22	4.31
2,6-xylylidine	B	4.95	4.33	5.32
	C	4.30	4.19	4.38
3,4-xylylidine	B	4.97	4.35	5.23
	C	4.38	4.17	4.23
3,5-xylylidine	B	5.07	4.35	5.16
	C	4.66	4.25	4.27

* E_t = transition energy (eV)

TABLE 4

Isomer	pKa experimental (15,16)	$\Delta\epsilon_\pi$	
		SCF-MO-PPP Method (eV)	SCF-MO-Huckel Method (β)
2,3-xylylidine	4.72	-21.82	-3.26
2,4-xylylidine	4.84	-21.78	-3.22
2,5-xylylidine	4.57	-21.54	-3.25
2,6-xylylidine	3.89	-21.98	-3.27
3,4-xylylidine	5.17	-21.50	—
3,5-xylylidine	4.91	-21.30	—

It should be noted that for all isomers, the computed electronic distributions of both excited states indicate nearly the same degree of electronic charge transfer from the nitrogen to the ring.



2,4 - xylidine

Fig. 1

2. Basicity constant pK_a .

The localisation energy of xylidine aminic nitrogen (5,13,14) was calculated by the above methods, in order to study the correlation between this energy and the experimental basicity constants pK_a (15,16). The relation for the localisation energy is:

$$\Delta E\pi = q_N \Delta W_N + \sum_c (q_c - 1) (NN|cc) \delta Z_N$$

where: ΔW_N — variation energy of nitrogen π orbital during the protonation
 δZ_N — variation of effective charge of nitrogen core.

Table No. 4 shows the obtained. values

A possible classification of xylidines, supported by experimental data and due mainly to the isomerism, was confirmed by the theoretical results.

In this way 2,3-, 2,4- and 2,5-xylidines form a group where the ortho-position is always occupied by one methyl group and the values of the pK_a constants range between 4,57 and 4,84.

The pK_a value of 2,4-xylidine is the largest in this group, indicating that it is increased by the methyl group in the para-position.

The 2,6-xylidine presents the smallest pK_a value-3.89-due largely to the fact that its both ortho- positions are occupied by methyl groups.

The third group is formed by 3,4- and 3,5-xylidines. The large pK_a values appearing in this groups are presumably due to the fact that in this case the ortho-positions are not occupied by the methyl group. The largest value ($pK_a = 5.17$) was obtained, as previously, in the case of a para-methyl substituent.

This classification of xylidine isomers is confirmed by the correlation between the mean value of group basicity constant and the mean value of localisation energy; so, for the above groups of isomers, the increase sequence of the average pK_a 's is: $3.89 < 4.71 < 5.04$ and the corresponding sequence of the average ΔE_π 's is: $(-21.98) < (-21.71) < (-21.40)$. It should be noted the close correlation between the steric factors and the basicity constants of xylidine isomers.

15 - I - 1972

Institute of Physical Chemistry, Bucarest,
str. Galați 31

REFERENCES

1. G.L.CALDOW, Mol. Phys. 18, 283 (1970)
2. PIERRE NOUNOU, J.Chim. Phys. 2, 276 (1967)
3. H.P.FIGEYS, P.DEDIEU, Theoret. Chim. Acta. 9, 82-91 (1967)
4. HUY LE-KHAC, W.FORST, Theoret. Chim. Acta, 16, 393 (1970)
5. A.STREITWIESER JR.,Molecular Orbital Theory for Organic Chemists John Wiley and Sons, New York, (1962)
6. R. PARISER, R.G. PARR, J. Chem. Phys. 767 (1953)
7. J.A. POPLE, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953)
8. M.J.S. DEWAR, L. PAOLONI, Trans. Faraday Soc. 53, 261 (1957)
9. J. MICH, J. KOUTECKY, Theoret. Chim. Acta, 19, 92 (1970)
10. C. DECORET- Thesis 1968
11. M.R. PADHYE, F.B. DESAI, Proc. Natl. Inst. Sci. India, Part A, 4, (30), 460 (1964)
12. A.D. MC CLELLAN-Tables of Experimental Dipole Moments W.H. Freeman, San Francisco 1963
13. T. NAKAJIMA, MME. A. PULLMAN, J. Chim. Phys 55, (10), 793 (1958)
14. O. CHALVET, R. DAUDEL, F. PERADEJORDI, J. Chim. Phys. 59, 709 (1962)
15. R.N. BEALE, J. Chem. Soc. 4494 (1954)
16. B.M. WEPSTER, Rec. Trav. Chim. 76, 357 (1957)

THERMAL BEHAVIOUR OF SOME $TiCl_4$ COMPLEXES WITH SCHIFF BASES

D. NEGOIU, ANGELA KRIZA, M. MERCEȘ

The authors have studied the thermal behaviour of complexes of the type $TiCl_4 \cdot 2SBH$ where SBH=salicylidene-o-toluidine, -m-toluidine, -p-toluidine, -p-anizidien, -ethylamine, -propylamine, -butylamine. It has been found that in the given conditions, the compounds under study are not converted, on heating, into compounds of the type $TiCl_2(SB)_2$.

Kogan and collab. (1) have emphasized the ability of titanium tetrachloride to form with Schiff bases, complex molecular combinations. In the same work the authors concluded that compounds of the form $TiCl_4 \cdot 2SBH$ (SBH=Schiff bases) are converted, within a few hours, subsequent to heating up to 180–200°C, into compounds of the form $TiCl_2(SB)_2$. The latter complex type might be formed by the removal of hydrochloric acid, due to a reversible equation.

Our attempts to prepare compounds of the type $TiCl_2(SB)_2$ by heating the compounds of the type $TiCl_4 \cdot 2SBH$ have been unsuccessful, leading to products of uncertain composition. We have therefore endeavoured to study the behaviour, on heating, of the compounds of the type $TiCl_4 \cdot 2SBH$ under strictly determined conditions and using to this end the derivatograph O.D. 102.

EXPERIMENTAL

We have studied the $TiCl_4$ compounds with the following Schiff bases: salicylidene-o-toluidine(I), salicylidene-m-toluidine(II), salicylidene-p-toluidine(III), salicylidene-p-anisidine(IV), salicylidene-ethylamine(V), salicylidene-propylamine (VI) and salicylidene-butylamine (VII).

The compounds have been obtained by previously described methods (2,3). Table 1 shows the conditions of derivatographic analysis and the amounts used.

Each compound has been analysed thermally at least twice and a good agreement has been obtained, due both to the purity of material and the reproducibility of the experimental conditions ensured by the derivatograph.

TABLE 1

Conditions of derivatographic analysis

Crt. nm.	Compound	Amount (g)	Granulated (mm)	Rate of heating	Experimental atmosphere	Crucibles	Location of the thermocouples	Etalon	Compactness degree
I	TiCl ₄ · 2SOT	0.0962	0.1—0.09	4°C/min.	Dry stream of oxygen (400 bubbles/min) Atmospherical pressure	Six platinum plates	In the middle of the sample and etalon	0.2640 g. Al ₂ O ₃ calcinated at 1300°C Granulation 0,1—0.09	Thin layer on each plate
II	TiCl ₄ · 2SMT	0.0952							
III	TiCl ₄ · 2SPT	0.1100							
IV	TiCl ₄ · 2SPA	0.1065							
V	TiCl ₄ · 2SHEA	0.1217							
VI	TiCl ₄ · 2SHPA	0.1180							
VII	TiCl ₄ · 2SHBA	0.1147							

TABLE 2

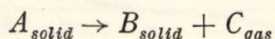
Thermal proprieties of compounds

Crt. nm.	Compound	Maximum stability temperature (°C)	Temperature of the first plateau (°C)	Level temperature of TiO ₂ (°C)
I	TiCl ₄ · 2SOT	60	335	500
II	TiCl ₄ · 2SMT	80	310	450
III	TiCl ₄ · 2SPT	95	360	480
IV	TiCl ₄ · 2SPA	60	300	420
V	RiCl ₄ · 2SHEA	35	260	430
VI	TiCl ₄ · 2SHPA	85	250	425
VII	TiCl ₄ · 2SHBA	35	290	430

DISCUSSION OF RESULTS

The derivatograms of the analysed compounds are given in Fig.1 and 2. The feature common to all the diagrams lies in the fact that the thermolysis process occurs in two distinct stages: the former which may be assigned to the gradual decomposition of initial compounds, followed by the formation of some unstable, intermediate products, and the latter, the oxidation of the already formed, intermediate products, brought about in the presence of the oxygen introduced into the installation.

To the first stage, developed from 35° up to temperatures within 250—335°(tables 2), will correspond, on DTA curves, only endothermal effects. The fact that such effects are accompanied by weight losses allows to advance the hypothesis that the respective substances are decomposing thermally without melting and therefore reactions occurring on the first stage are endothermal solid-gas decomposition reactions of the general form:



The temperatures at which substances start losing weight are around 35°C. This might be accounted for by the loss in humidity which many compounds absorb on handling.

Estimating the thermal stability according to the temperature at which the weight loss acquires a quite appreciable rate, correlated to the appearance of the first endothermal effects on the DTA curve, an increase is noticed from compound $TiCl_4 \cdot 2SOT$ to compound $TiCl_4 \cdot 2SMT$ and $TiCl_5 \cdot 2SPT$.

The first stage exhibits a series of inflection points on the TG curves, accompanied by effects on the DTA and DTG curves. The weight losses calculated for these inflection points (table 3) do not correspond to the release of a single substance.

For compounds IV and VII the first two effects apparent on all three curves of the diagram, could, however, be assigned to the successive release of two molecules of hydrochloric acid. The disagreement between the weight loss and the calculated values for two molecules of hydrochloric acid, may be accounted for, on the one hand, by the fact that the analysis method is a dynamical method; on the other hand by the slight overlapping of this reaction with the splitting reaction of the Schiff base, thus hindering the reaching of the equilibrium.

The release of hydrochloric acid could occur, in this hypothesis, between 35° and 140°C, with a maximum rate at 85° and 130° and respectively 55° and 125° followed by the immediate release of the Schiff base.

In the given heating conditions, for the other compounds, the release reactions of the hydrochloric acid and Schiff base are supposedly overlapping even to a greater extent.

Given the complexity of thermal decompositions the kinetical constants of the reactions could not be calculated.

The attempts to stop the reactions at the temperatures of the first endothermal effects or in the next neighbourhood in view of isolating the

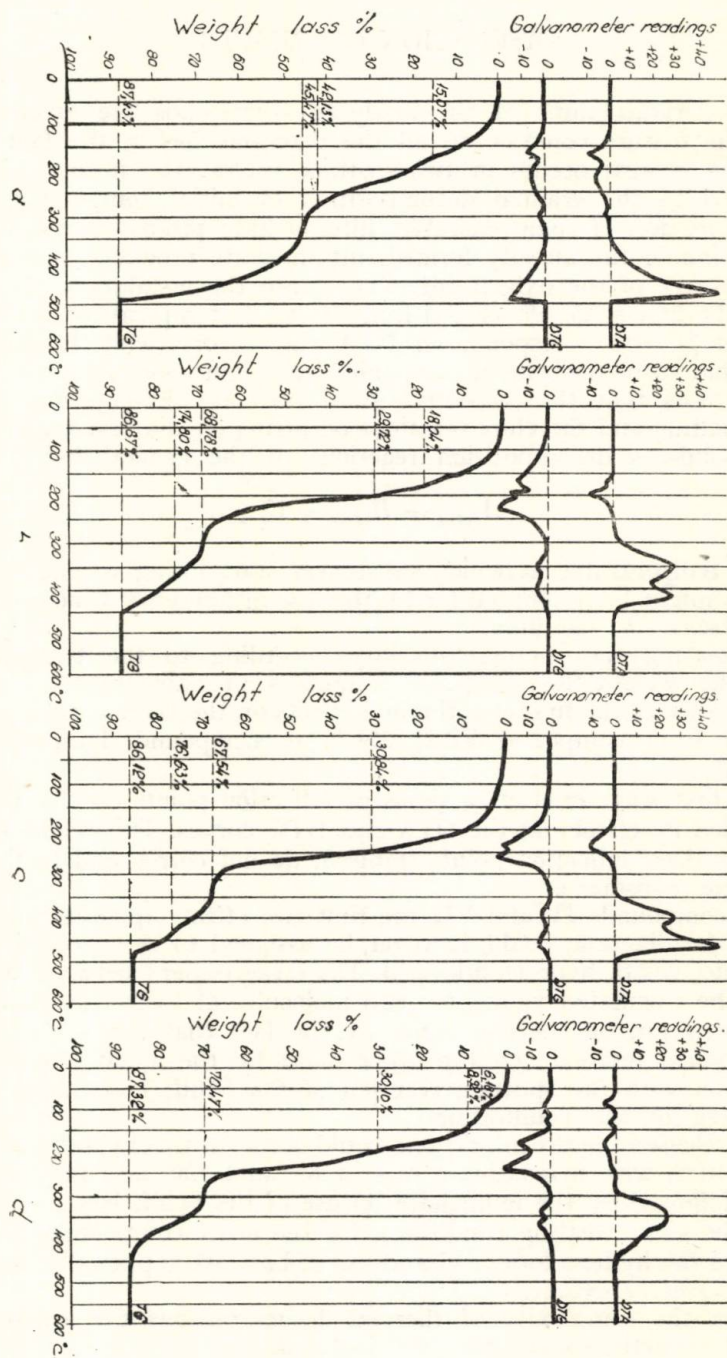


Fig. 1 — The derivatograms of the compounds: a) $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{SOT}$, b) $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{SMT}$, c) $2\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{SPT}$ d) $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{SPA}$

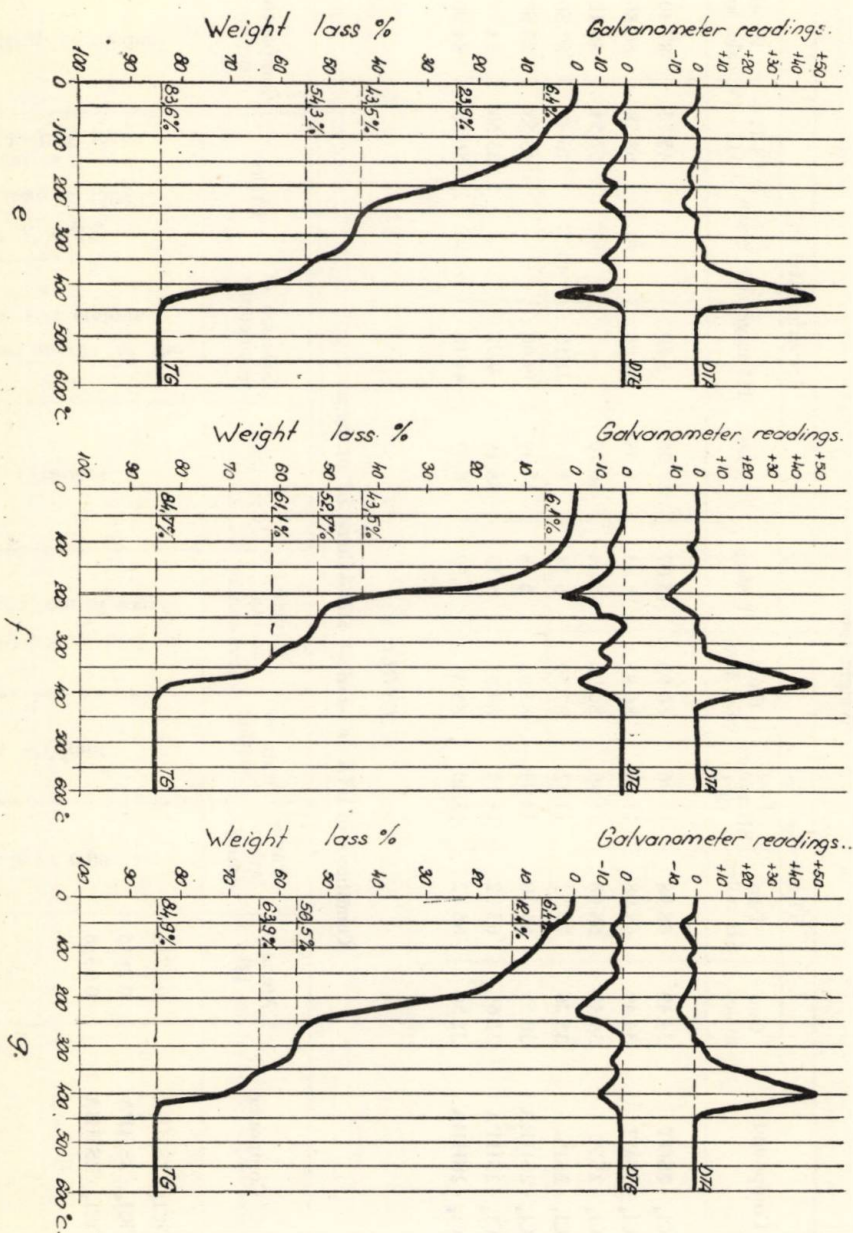


Fig. 2 — The derivatograms of the compounds: e) $TiCl_4 \cdot 2SHEA$, f) $TiCl_4 \cdot 2SHPA$, g) $TiCl_4 \cdot 2SHBA$

intermediate products, did not lead to any results. The samples kept losing weight although the temperature remained the same.

The first stage is completed at temperatures ranging from 250° to $350^\circ C$ (table 2) accompanied by the formation of some intermediate products comparatively more stable.

No complete characterization of the intermediate compounds by isothermal investigation has occurred; the purpose of this work was the study of the behaviour of such combinations in nonequilibrium conditions of the derivatographic analysis.

The second stage of the thermolysis is characterized on DTA curves only by exothermal effects, which induced us to interpret it as the expression of some oxidation reaction of intermediate products accompanied by TiO_2 formation. The oxidation takes place in two stages for every compound, more clearly on DTG curves, and in a single stage for compound I.

The minimum equilibrium temperatures of the dioxide are given in table 2. On TG curves, at such temperatures, plateaus are obtained, to which calcination losses correspond, which are in good agreement with calculated theoretical values (table 3) for titanium dioxide as final reaction product.

To check the hypotheses regarding the second stage, the differential thermal analysis of compounds V, VI and VII has been carried out in static atmosphere of purified nitrogen, in the conditions given in table 4.

The shape of DTA curves differs from that of the curves obtained in oxygen atmosphere, as it is apparent from figure 3.

At 375° , 400° and 410° the exothermal effects are lacking, two endothermal effects each appearing instead.

This is an additional argument supporting the characterization of the second stage, as being an oxidation. Unlike the analysis in oxygen atmosphere, this time the product being the result of the thermolysis reaction is not the titanium dioxide.

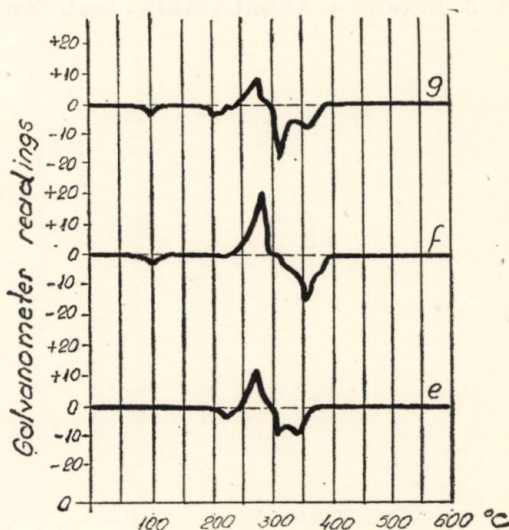


Fig. 3 — DTA curves of compounds: e) $TiCl_4 \cdot 2SHEA$, f) $TiCl_4 \cdot 2SHPA$ g) $TiCl_4 \cdot 2SHBA$ in static atmosphere of nitrogen

CONCLUSIONS

1. The temperatures of thermal stability of the titanium tetrachloride complexes with a series of aromatic and aliphatic Schiff bases have been determined in oxygen atmosphere.

2. It has been found that in the case of the compounds under study, in the given conditions, no compounds of the type $\text{TiCl}_2(\text{SB})_2$, starting from compounds of the type $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{SBH}$, can be obtained by heating.

3. Thermolysis of the compounds analysed derivatographically develops in two distinct stages: decomposition of the initial molecular complexes and oxidation of the intermediate products.

31 — X — 1971

Catedra de Chimie Anorganică
Facultatea de Chimie
Universitatea București

BIBLIOGRAPHY

1. V. A. KOGAN, O. A. OSIPOV, V. I. SOCOLOV. Zh. Neorg. Khim. **10** 1983 (1965)
2. D. NEGOIU și ANGELA KRIZA Anal. Univ. București **19** (2) 213 (1970)
3. D. NEGOIU și ANGELA KRIZA Anal. Univ. București **20** (1) (1970) (sub tipar)

CONTRIBUȚII LA CHIMIA ANALITICA A OSMIULUI ȘI RUTENIULUI

X. DETERMINAREA OSMIULUI PRIN METODA SPECTROFOTOMETRICĂ ÎN PREZENȚA RODIULUI ȘI PLATINEI

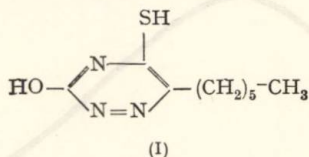
GR. POPA, C. LAZAR, M. LUPU, C. CRISTESCU*

Folosindu-se un nou derivat din grupa triazinei asimetrice s-a elaborat o metodă spectro-fotometrică de determinare în prezența rodiului și platinei, până la raportul Os/Rh = 1/180 și respectiv Os/Pt = 1/100.

Cu toate că literatura de specialitate cuprinde un mare număr de lucrări în care pentru determinarea spectrofotometrică a osmiului sînt folosiți reactivi organici, puține dintre acestea urmăresc în mod sistematic influențele pe care le aduc asupra sensibilității și specificității reacțiilor, modificările structurale ale reactivilor. Pot fi citate în această privință studiile efectuate asupra reacțiilor de culoare pe care le dă osmiul cu unii reactivi ce conțin în moleculă grupările de atomi $=C=S$, $-NH_2$, $-NHR$ sau $-NR_2$, în care R reprezintă un radical alchilic sau arilic (1,2,3).

Într-o serie de lucrări anterioare ne-am ocupat de studiul reacțiilor de culoare pe care le dă osmiul cu diverși reactivi organici care conțin în moleculă atomi de sulf (4). Concluziile la care am ajuns sînt demne de a fi luate în considerare, fapt ce ne îndreptățește să continuăm aceste cercetări.

Ca urmare, în lucrarea de față se prezintă rezultatele obținute în studierea parametrilor care influențează reacția de culoare a osmiului cu un nou derivat 6 substituit din grupa 3-hidroxi-5-mercapto-1,2,4-triazinei și anume: 3-hidroxi-5-mercapto-6-hexil-1,2,4-triazină (I)



Partea experimentală

Încercări calitative preliminare, au arătat că soluția alcalină de osmiu se colorează în prezența soluției alcoolice de reactiv în roșu-violet, intensitatea culorii precum și timpul în care aceasta se dezvoltă depinzînd de concentrația ionilor de hidrogen.

Pentru prepararea probelor folosite în determinări cantitative sau utilizat următoarele soluții:

- soluție de osmiu obținută prin dizolvarea OsO_4 B.D.H. în NaOH 0,2 M, cu un conținut de $300 \mu\text{g Os/ml}$, determinat prin metoda Klobbie (5);
- soluție reactiv (I) de concentrație 0,05% în $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- soluții apoase de HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , de diverse concentrații;
- soluții de RhCl_3 B.D.H., PdCl_2 B.D.H., RuCl_3 B.D.H., și H_2PtCl_6 B.D.H., de diverse concentrații.

Aparatura folosită este cea din lucrări anterioare.

Procedeeul de lucru

Probele au fost preparate în baloane cotate de 25 ml. Pentru determinarea spectrului de absorbție s-au amestecat 2 ml soluție osmiu cu 2 ml soluție reactiv și 1 ml soluție H_2SO_4 20%. Întrucât la amestecare se formează un precipitat, completarea la semn a balonului se face cu alcool etilic, în care precipitatul se dizolvă.

În cazul studierii influenței pe care o au ceilalți parametrii asupra reacției (concentrația reactivului, natura și concentrația acidului, concentrația în osmiu, etc.), din cei trei componenți ai amestecului, doi au fost păstrați în concentrația de mai sus, în timp ce componentul al cărui influență se urmărea, a fost adăugat în concentrații variabile.

Rezultate și discuții

1. Spectrul de absorbție. În figura 1 se reprezintă grafic spectrul de absorbție al compusului colorat, rezultat în urma reacției dintre osmiu și reactivul I, în H_2SO_4 20%.

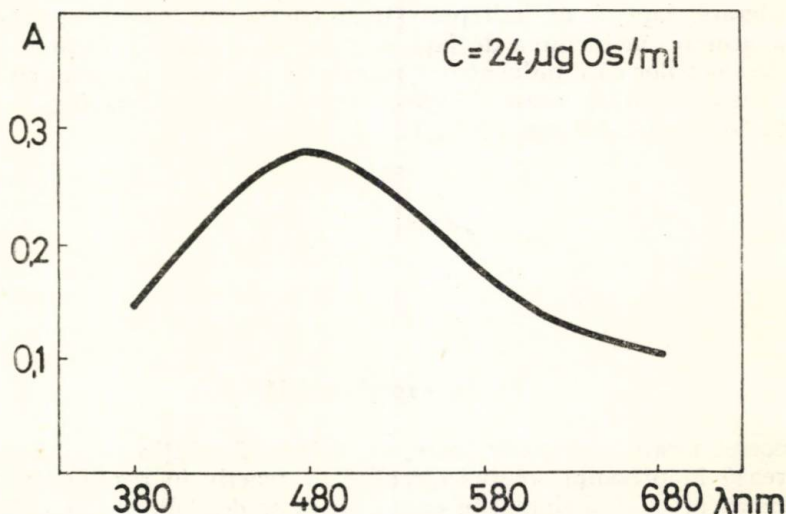


Fig. 1 Spectrul de absorbție

Se observă din această reprezentare că la lungimea de undă de 480 nm mm compusul format prezintă o bandă de absorbție caracteristică. Intensitatea benzii este mult influențată de natura acidului, concentrația acidului și concentrația în osmiu.

a. Influența acidității. Curba din figura 1 se obține atunci când proba este preparată în H_2SO_4 20%. Curbe care se suprapun întru totul peste cea din figura dată, se obțin în toate cazurile în care probele sînt preparate în prezența acidului sulfuric de concentrație mai mare de 15%. La concentrații ale acidului sulfuric mai mici de 15%, procesele secundare de hidroliză ale soluțiilor de osmiu sînt mult favorizate, reacția de culoare ne mai putînd fi studiată. Procese hidrolitice similare apar și în cazul în care reacția se efectuează în prezența acidului clorhidric.

În prezența acidului azotic reacția nu are loc, indiferent de concentrația acestuia.

b. Influența timpului. Procesul de dezvoltare al culorii la temperatura camerei și în prezența acidului sulfuric, este rapid, în maximum 5 minute atingîndu-se valoarea maximă a absorbției. Odată atinsă această valoare rămîne practic constantă timp de 3 zile, după care începe un proces hidrolitic lent, care are drept urmare depunerea unui precipitat negru.

c. Influența concentrației reactivului. S-a constatat că un adaus de 2 ml soluție reactiv de concentrație 0,05%, este suficient pentru ca absorbția probelor cu un conținut în osmiu cuprins între 2 și 10 μg Os/ml să rămînă constantă.

d. Influența concentrației în osmiu. În prezența H_2SO_4 20% s-a constatat că legea Beer — Lambert se respectă, absorbția probelor modificîndu-se proporțional cu concentrația, la lungimea de undă de 480 nm mm, în domeniul de la 2,0 la 8,2 μg Os/ml.

2. Raportul de combinare. Încercîndu-se aplicarea metodei seriilor izomolare pentru determinarea raportului de combinare la 480 nm, s-a constatat că dacă în cazul raportului Os/Reactiv mai mic decît 1, datele pot fi obținute cu precizie, atunci cînd raportul Os/Reactiv este mai mare decît 1 (adică osmiu se află în exces față de reactiv), măsurătorile devin anevoioase, reproductibilitatea datelor lăsînd de dorit. Probabil și în acest caz, unele procese catalitice care apar sînt predominante, reacția fiind astfel deranjată. Din aceste motive, raportul de combinare ale componentelor nu poate fi determinat.

3. Interferențe. Studiîndu-se influența pe care o au asupra reacției unii ioni din grupa metalelor platinice, s-a constatat că în timp ce ruteniu și paladiu deși nu reacționează cu derivatul triazinic dat totuși deranjează reacția, probabil datorită unor procese catalitice secundare, osmiul poate fi determinat spectrofotometric în prezența rodiului și platinei. Rezultatele studiului acestor interferențe este dat în tabelul I.

Datele din tabel s-au obținut pe probe cu un conținut de 40 μg Os/ml și cantități variabile din ceilalți doi ioni. Se observă din datele prezentate că osmiul se poate determina spectrofotometric cu reactivul dat în prezența rodiului și platinei pînă la raportul $Os/Rh = 1/180$ și respectiv OS/Pt $Os/Pt = 1/100$, absorbția păstrînd aceiași valoare (0,45), care se obține și în cazul în care proba conține numai osmiu.

TABELUL I

Interferențe rodiu			Interferențe platină		
Raport Os/Rh	Absorbție 480 nm	Eroare %	Raport Os/Pt	Absorbție 480 nm	Eroare %
1/1	0,45	—	1/1	0,45	—
1/10	0,45	—	1/10	0,45	—
1/100	0,45	—	1/100	0,45	—
1/180	0,45	—	1/120	0,44	—2,1
1/200	0,44	—2,1	1/180	0,40	—11,0
1/250	0,38	—16,0	1/250	0,32	—29,0

Concluzii Studiindu-se reacția de culoare a osmiului cu 3-hidroxi-5-mercapto-6-6-hexil-1,2,4-triazina în mediu de H_2SO_4 20%, s-au găsit condițiile optime de determinare spectrofotometrică a acestui element, Metoda permite determinarea osmiului în prezența rodiului și platinei pînă la raportul $Os/Rh = 1/180$ și respectiv $Os/Pt = 1/100$, la lungimea de undă 480 nm, în domeiul de concentrație de 2,0—8,2 μg Os/ml.

Dec. 1971

Catedra de Chimie Analitică
Universitatea București
ICCF — București

BIBLIOGRAFIE

1. B. STEIGER: Mikrichemie 16, 193 (1934)
2. Z. BARDODEJ: Chem. Listy 48, 1870 (1954).
3. A. K. MAJUMDAR, J. G. SEN GUPTA: J. Indian Chem. Soc. 38, 625 (1961).
4. C. LAZĂR, GR. POPA, C. CRISTESCU: Anal. Chim. Acta 47, 166 (1969).
5. E. A. KLOBBIE: Chem. Zentr. II, 65 (1898).

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF OSMIUM IN THE PRESENCE OF RHODIUM AND PLATINUM

Abstract

By studying the colour reaction of osmium with 3-hydroxy-5-mercapto-6-hexyl-1, 2,3 4-triazine the proper conditions for the spectrophotometric determination of this element in the presence of sulphuric acid were found. The method allow to determine up to 2.0 μg Os/ml at the wavelength of 480 nm in the presence of rodhium and platinum.

SĂRURI DE 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8—OCTAHIDROXANTILIU

II. REACȚIA CU AMINE AROMATICE. TRANSFORMAREA PERCLORATULUI DE 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-OCTAHIDROXANTILIU ÎN PERCLORAȚI DE N-ARIL 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-OCTAHIDROACRIDINIU

N. BĂRBULESCU, G. NICOLAE și V. NICULĂIȚĂ

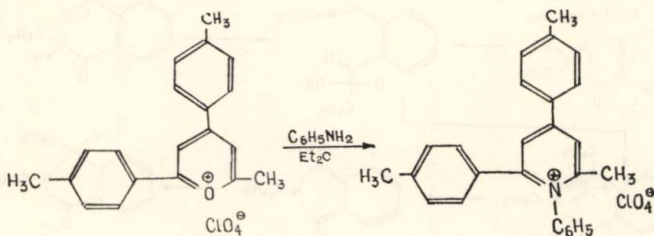
Lucrarea cuprinde contribuții la sinteza unor perclorați de N-aril octahidroacridiniu simetrici obținuți prin reacția de condensare între percloratul de 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroaxantiliu și amine primare aromatice (anilină, o-, m-, p-toluidine, para halogenaniline, α și β -naftilamine).

Heteroatomul de oxigen din sărurile de piriliu conferă acestora o reactivitate deosebită față de agenți nucleofili.

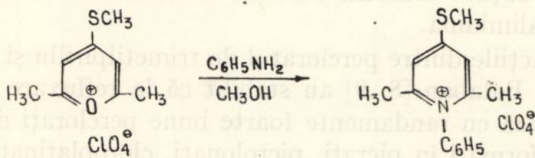
Reacția de condensare dintre sărurile de piriliu și amine prezintă o mare importanță întrucât din reacție rezultă săruri de piridiniu, produși cristalini ce pot servi la caracterizarea analitică a aminelor primare și diferențierea lor de aminele secundare și terțiare care reacționează altfel.

Astfel ea a fost aplicată de Dilthey pentru sinteza unor perclorați [1] sau bromuri [2] 1,2,4,6-tetraarilpiridiniu.

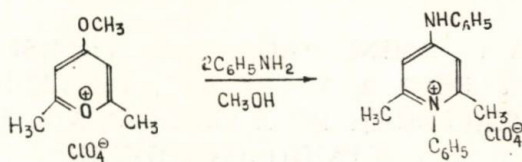
Diels și Alder [3] au obținut perclorați de piridiniu substituiți prin tratarea percloraților de piriliu în suspensie eterică cu anilină.



Reacția cu anilina a fost aplicată și în cazul sărurilor de piriliu triaril substituite [4], obținându-se în soluție metanolică percloratul de 1-fenil 2,6-dimetil 4-metil-mercapto-piridiniu cu randament de 60%.

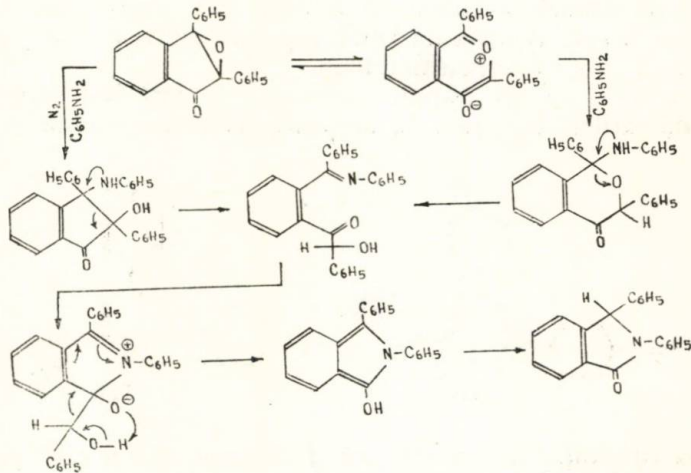


În cazul percloratului de 2,6-dimetil 4-metoxipiriliu reacția cu anilină în soluție metanolică are loc și cu substituția grupării metoxi din poziția 4 cu gruparea NH C₆H₅, obținându-se final percloratul de 1-fenil 2,6-dimetil 4-anilino piridiniu [5].



Dimroth și colaboratorii [6] au folosit reacția de condensare dintre săruri de piriliu și aminofenoli pentru sinteza N-fenol betainelor utilizate pentru caracterizarea polarității solvenților.

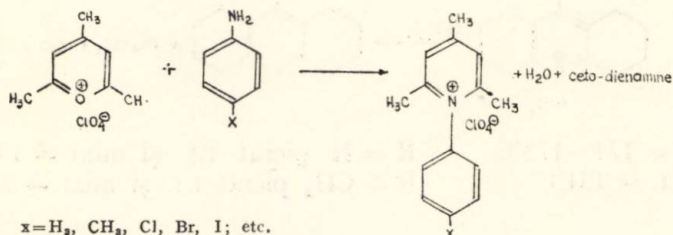
Ullman și Milks [7] au arătat că 2,3-difenilindenonoxidul trece prin încălzire sau sub influența luminii în ultraviolet într-un tautomer de valență, 1,3-difenil 2-benzopiriliu 4-oxidul, a cărui structură a fost confirmată și prin reacția acestuia cu anilina:



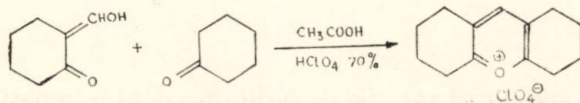
În final se obține conform schemei de mai sus cu un randament de 56% 2,3-difenilftalimidina.

Studiind reacțiile dintre percloratul de trimetilpiriliu și amine aromatice primare, Toma și Balaban [8, 9] au stabilit că la refluxare în eter, metanol sau apă se formează cu randamente foarte bune perclorați de N-arilcolidiniu (care pot fi transformați în picrați, picrolonați, cloroplatinați) și N-aril ceto-

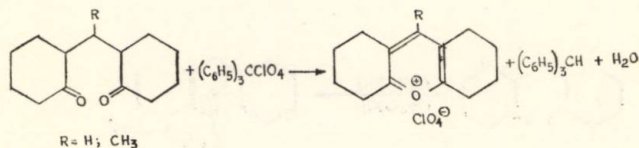
dienamine cu randament mai mic de 1%, substanțe solubile în eter etilic la care se propun mai multe formule de structură posibile.



Percloratul de octahidroantiliu simetric poate fi preparat printr-o reacție de tip C_2C_3 [10], din 2-hidroxitmetilen-ciclohexanonă și ciclohexanonă în soluție de acid acetic în prezența acidului percloric 70% [11–13]



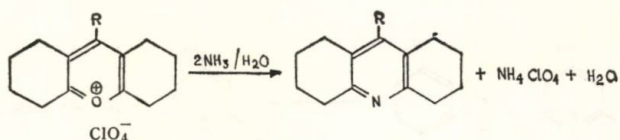
sau printr-o reacție de tip C_5 [10] prin ciclodehidrogenarea 2,2'-metilenbisciclohexanonei cu perclorat de trifenilmetil [14]



Dorofeenko și colaboratorii [11–13] au arătat că percloratul obținut prezintă t.t. 155°C. Repetind sinteza în condițiile descrise de autori s-a obținut percloratul de octahidroantiliu simetric cu t.t. 174–175°C.

Deasemenea utilizarea benzenului ca solvent în reacția de ciclodehidrogenare a 2,2'-metilenbisciclohexanonei cu perclorat de trifenilmetil este mai avantajoasă decât utilizarea acetonitrilului. Și în acest caz are loc o reacție exotermă, formându-se un precipitat de perclorat de octahidroantiliu simetric și trifenilmetan care rămâne în soluția benzenică.

Perclorații obținuți, prin tratare cu amoniac conduc la bazele piridinice caracterizate și sub formă de picrați [11—13]



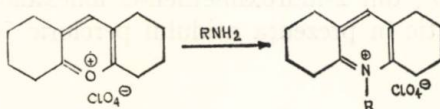
R = H t.t. = 174—175°C

R = H picrat t.t. și mixt = 199—200°C

R = CH₃ t.t. = 131°C

R = CH₃ picrat t.t. și mixt = 155°C.

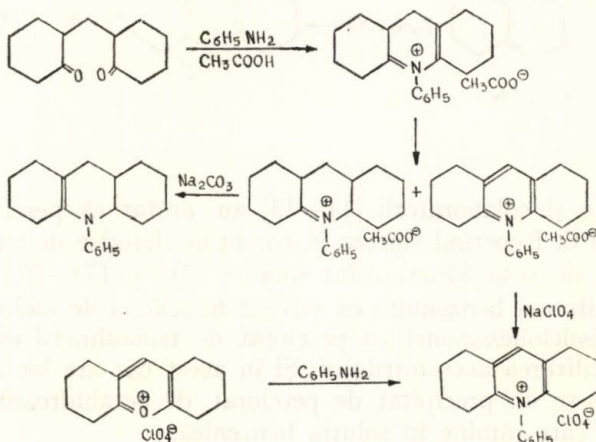
iar prin tratare cu amine primare conduc la perclorați de octahidroacridiniu simetric [14; 16]



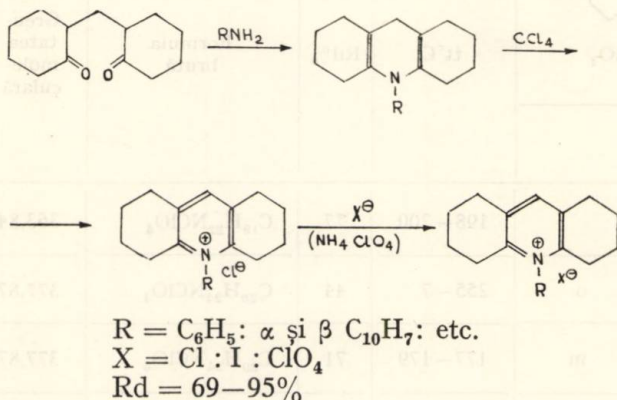
Recent s-a stabilit că sărurile de piriliu prezintă o importanță deosebită și datorită acțiunii citogenetice [15].

Percloratul de N-feniloctahidroacridiniu simetric a fost preparat și prin tratarea 2,2'-metilen bisciclohexanonei cu anilina în acid acetic 98%.

Pe lângă produsul menționat se formează și Δ^{11} , ⁽¹²⁾ dodecahidroacridină [17]. Structura percloratului de N-fenil-octahidroacridiniu a fost dovedită prin sinteza întilnită din percloratul de octahidroxantiliu simetric, [12] și anilină.



De asemenea au fost obținute săruri de N-ariloctahidroacridiniu prin reacția dintre 2,2'-metilenbisciclohexanonă și amine aromatice în prezența tetraclorurii de carbon [18]



PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prepararea trifenilmetil percloratului — a fost făcută conform metodei descrise de DAUBEN și colaboratorii [19]. Deasemenea, acest produs se poate prepara cu un randament comparabil cu cel obținut de autorii menționați folosind un amestec de $Ac_2O-AcOH$ (1 : 1).

Prepararea percloratului de 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroaxantiliu — a fost făcută prin metodele:

Metoda A — conform datelor prezentate în literatură de unul din autori într-o lucrare anterioară [14]. Rezultate comparabile se obțin înlocuind acetoneitrilul utilizat ca solvent în lucrarea [14] cu benzen anhidru și extracția trifenilmetanului rezultat din reacție tot cu benzen.

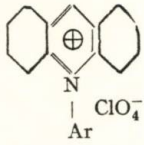
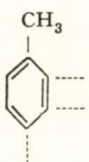
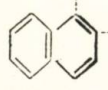
Percloratul obținut se purifică prin dizolvare în acetonă anhidră sau alcool metilic absolut, se adaugă cărbune animal se filtrează și se precipită în eter etilic anhidru. Se obțin randamente de 80–87%.

Metoda B — A fost descrisă de DOROFENKO [11–13]. Efectuând reacția în condițiile descrise de autor [11–13] se obține percloratul simetric de octahidroaxantiliu sub formă de ace lungi, care după filtrare și spălare cu eter etilic anhidru prezintă t.t. 167°C. Prin purificare după metoda A se obține produs cu t.t. = 174–175°C.

Autorii [11–13] indică pentru acest produs t.t. = 155°C.

Prepararea formiatului de etil — conform metodei descrise de VOGEL [20]. Deasemenea se poate folosi cu rezultate bune și acid formic de concentrație 80% (93,7 ml) și alcool etilic (59 ml) prin refluxare timp îndelungat într-o instalație cu refrigerent efice.

TABELA 1

		tt°C	Rd%	Formula brută	Greutatea moleculară	Analiză de azot	
Ar						calc.	găsit
C ₆ H ₅		198—200	77	C ₁₉ H ₂₂ NClO ₄	363,84	3,84	4,21
	o	255—7	44	C ₂₀ H ₂₄ NClO ₄	377,87	3,70	3,73
	m	177—179	71	C ₂₀ H ₂₄ NClO ₄	377,87	3,70	3,43
	p	208—209	76	C ₂₀ H ₂₄ NClO ₄	377,87	3,70	3,60
	α	261—2	56	C ₂₃ H ₂₄ NClO ₄	413,90	3,38	3,40
	β	250—1	51	C ₂₃ H ₂₄ NClO ₄	413,90	3,38	3,50
	p-F	232—234	75	C ₁₉ H ₂₁ FNClO ₄	381,83	3,66	3,74
	p-Cl	252—3	73	C ₁₉ H ₂₁ NCl ₂ O ₄	398,28	3,51	3,47
	p-Br	259—260	56	C ₁₉ H ₂₁ BrNClO ₄	442,74	3,16	3,39
	p-I	244—245	66	C ₁₉ H ₂₁ INClO ₄	489,74	2,86	3,23

Prepararea hidroximetilenciclohexanonei — conform datelor prezentate în literatură [21].

Prepararea paracloranilinei, parabromanilinei și paraiodanilinei a fost făcută conform metodelor descrise în [20].

Prepararea parafluoranilinei — a fost făcută prin reducerea cu SnCl₂ și HCl a parafluornitrobenzenului preparat după metoda descrisă de FINGER și KRUSE [22].

Sinteza percloraților de N-aril 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroacridiniu 2,88 g (0,01 moli) perclorat de sim-octahidroxantiliu se dizolvă în 50 ml alcool metilic absolut, apoi se introduce 0,01 moli de amină (tabela 1). Are loc o reacție slab exotermă și amestecul de reacție se colorează în roșu.

Se refluxează timp de 2 ore pe baie de apă, apoi se îndepărtează sol-ventul iar reziduul obținut se dizolvă în cantitatea minimă de alcool metilic absolut sau acetonă anhidră, se adaugă cărbune animal și se filtrează într-un pahar în care se găsește eter etilic anhidru.

Rezultă cristale fine de produs. După recristalizări repetate în același mod se obțin produsele cu t.t. constantă (tabela 1).

Catedra de chimie organică

8 — IX — 1971

BIBLIOGRAFIE

1. DILTHEY W., GRETE FRODE ȘI KOENEN H., J. Prakt. Chem. 114, 153 (1926) din Chem. Abstr. 21, 410 (1927).
2. DILTHEY W. și SCHAEFER A., J. Prakt. Chem. 108, 332 (1924) din Chem. Abstr. 19, 989^e (1925).
3. DIELS O. și ALDER K., Ber. dtsch. Chem. Ges. 60B, 716 (1927).
4. KING L. C. și OZOG F. J., J. Org. Chem. 20, 448 (1955).
5. ANKER R. M. și COOK A. H., J. Chem. Soc. 117, (1946).
6. DIMROTH K., REICHARDT C., SIEPMANN T. și BOHLMANN F., Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963).
7. ULLMANN E. F. și MILKS J. E., J. Amer. Chem. Soc. 86 (18), 3814 (1964).
8. TOMA C. — Autoreferat la teza de doctorat (1965).
9. TOMA C. ȘI BALABAN A. T., Tetrahedron Suppl. Nr. 7, 9 (1966).
10. WERNER SCHROTH ȘI GERHARD FISCHER, Z. Chem. 4 (8), 281 (1964).
11. DOROFEENKO G. N., LAZURIEVSKII G. V. și ZHUNGIETU G. I., Doklady Akad. Nauk. SSSR 161 (2), 355 (1965).
12. DOROFEENKO G. N. și ZHUNGIETU G. I., Zhurn. Obshchei Khim. 35 (3) 589 (1965).
13. DOROFEENKO G. N., ZHDANOV YU. A., ZHUNGIETU G. I. și KRIWUN S. W., Tetrahedron 22 (6), 1821 (1966); Tetrahedron 23 (3), 1565 (1967).
14. BALABAN A. T. și BĂRBULESCU N. S., Revue Roumaine de Chimie 11, 109 (1966).
15. BELETSKII YU. D., NARKEVICH A. N., DOROFEENKO G. N. și ZHDANOV YU. A., Zhurn. Vses. Khim. Obshchestva im. D. I. Mendeleeva 11 (3) 359 (1966) din Chem. Abstr. 65, 9355 f (1966).
16. BĂRBULESCU N. și NICOLAE G., Revista de chimie 22 (6), 368 (1971).
17. KAMINSKII V. A. și TILICENKO M. N., Zhurn. Org. Khim. 5 (1), 186 (1969).
18. KAMINSKII V. A., SAVERCENKO A. N. și TILICENKO M. N., Zhurn. Org. Khim. 6, (2), 404 (1970).
19. HYP J. DAUBEN, HONNEN L. R. JR. și HARMON K. M., J. Org. Chem. 25 (8), 1442 (1960).
20. VOGEL A.I., Practical Organic Chemistry, Longmans, Green and Co. London, New-York, Toronto pag. 385: 566; 580; 647(1956).
21. Coll. vol., Organic Syntheses, John Willey & Sons, Inc., New York, London pag. 536: 537 (1967).
22. FINGER G.C. și KRUSE C.W., J. Amer. Chem. Soc. 78, 6034(1956).

СОЛИ 1,2,3,4,5,6,7,8-ОКТАГИДРОКСАНТИЛИЯ

II. РЕАКЦИЯ ИХ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ
ПРЕВРАЩЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА 1,2,3,4,5,6,7,8-ОКТАГИДРОКСАНТИЛИЯ В ПЕРХЛОРАТЫ N-АРИЛ 1,2,3,4,5,6,7,8-ОКТАГИДРОАКРИДИНИЯ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе сообщается вклад авторов на синтезе некоторых симметрических перхлоратов N-арил октагидроакридиния полученных конденсацией перхлората 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроксантилия с первичными ароматическими аминами (анилин, о-, м-, п- толуидины парахалоген-анилины и α - и β - нафтиламины),

1,2,3,4,5,6,7,8-OCTAHYDROXANTHYLIUM SALTS

II. THE REACTION WITH AROMATIC AMINES.
CONVERSION OF 1,2,3,4,5,6,7,8-OCTAHYDROXANTHYLIUM PERCHLORATES TO N-ARYL 1,2,3,4,5,6,7,8-OCTAHYDROACRYDINIUM PERCHLORATES.

ABSTRACT

The synthesis of some symmetrical N-aryl Octahydroacrydinium perchlorates is described through the condensation reaction of the 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroxanthylum perchlorates with aromatic primary amines (aniline, o-, m- and p- toluidines, p-haloanilines, α and β naphthylamines).

DETERMINAREA VOLUMETRICĂ A INSECTICIDULUI SISTEMIC ROGOR (DIMETOAT)

P. SPACU, H. DUMITRESCU

Se descrie o metodă nouă de dozare directă și indirectă a insecticidului Rogor folosind cloritul de sodiu în mediu de acid clorhidric. Se studiază influența naturii acidului, a concentrației, a excesului de reactiv și a unor catalizatori anorganici (în cazul metodei potențiometrice directe). Metoda este simplă, rapidă și reproductibilă.

Preocuparea noastră de a cerceta posibilitatea stabilirii unor noi metode de determinare pentru Rogor (0—0 dimetil-S-(N metil-carbamoil-metil) fosforodiotinatul) a fost determinată de următoarele considerente:

- Există posibilitatea interacțiunii acestui produs cu cloritul de sodiu, fapt stabilit de noi în cercetări preliminare.

- Este un preparat cu remarcabilă eficacitate insecticidă sintetizat și utilizat în toate țările care practică o agricultură intensivă modernă.

- Are o toxicitate care nu poate fi ignorată ($D.L_{50} = 215$ mg/Kg corp la șobolan), fapt care impune instituirea unui control riguros al concentrațiilor remanente pe produsele tratate sau în preparatul condiționat.

- Nu există în literatură o rezolvare convenabilă a problemei determinării lui. Majoritatea autorilor recomandă extracția din produsele vegetale, mineralizarea extractului și dozarea fosforului (1, 2, 3) prin diferite metode. Metodele biologice utilizate în același scop se bazează pe punerea în evidență a capacității sale anticolinesterazice (4). Specificitatea este însă scăzută iar sensibilitatea mediocră. Metodele cromatografice ca și cele spectrofotometrice în infraroșu sau vizibil nu întrunesc nici ele multe sufragii și sînt criticate pentru diverse motive (5).

Cercetările noastre au vizat două aspecte:

- Stabilirea condițiilor optime de lucru folosind preparatul purificat.

- Stabilirea posibilității de a folosi metoda și pentru dozarea Rogorului remanent pe produsele tratate (rezultatele vor fi publicate într-o altă notă).

Toate cercetările au fost efectuate utilizînd un preparat purificat de Rogor cu un punct de topire determinat microscopic de $50,3^{\circ}\text{C}$.

Determinarea titrimetrică indirectă. Pentru determinarea indirectă s-a folosit cloritul de sodiu ca oxidant determinînd iodometric excesul nereacționat. Deoarece din cercetările efectuate anterior ca și din literatură reiese că cloritul interacționează slab în mediu alcalin sau neutru, s-a studiat posi-

bilitatea de determinare în mediul acid, în prezența sau absența ionilor de clor.

Rezultatele obținute demonstrează că cloritul nu interacționează cu Rogorul decât în prezența ionilor de clor, după un mecanism care a fost relatat în articolele anterioare (6, 7).

Utilizarea unor preoxidanți ca KBr sau KI nu duce la rezultate reproductibile, deși se observă un consum de reactivi, proporțional cu timpul de oxidare.

Influența timpului de oxidare și a concentrației acidului clorhidric este relatată în tabelul Nr. 1

TABELUL Nr. 1

Nr. crt.	HCl N	Rogor găsit g	%	Nr. crt.	HCl N	Timp de oxidare secunde	Rogor găsit g	%
1	1	0,0210	70,00	1	4	3	0,0150	100,00
2	2	0,0296	98,69	2	4	15	0,0150 ²	100,20
3	3	0,0298 ²	99,40	3	4	60	0,0149 ²	99,46
4	4	0,0301	100,33	4	4	90	0,0149 ⁷	99,80
5	5	0,0297 ³	99,10	5	4	120	0,0149	99,05

Pentru primele 5 încercări s-au folosit probe de 30 mg Rogor iar pentru ultimele de 15 mg. Rezultatele s-au calculat folosind un factor de transformare empiric, echivalent cu 0,0135.

Se observă din examinarea datelor că pentru a obține rezultate corespunzătoare este nevoie de concentrație de 2—3 N HCl și este suficient un timp de oxidare de 10 secunde de la apariția produșilor de interacțiune clorit-HCl. Este nevoie de asemenea să se asigure un exces de reactiv de minimum 60%.

Studiind desfășurarea reacției, am fost siliți deocamdată să folosim un factor de calcul empiric, deoarece se pare că interacțiunea acestui compus cu reactivul este complexă, iar produșii de reacție nu au putut fi identificați din cauza imposibilității de a opri reacția la o anumită etapă de oxidare și a dificultăților de separare.

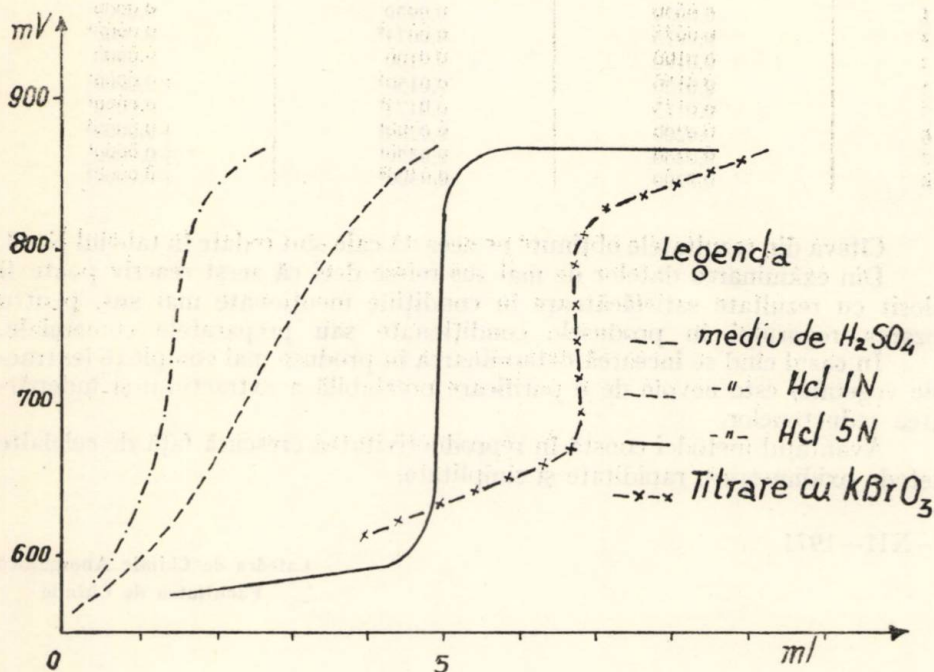
Determinarea directă a Rogorului. Determinarea Rogorului în mediu de acid mineral sau organic în absența ionilor de clor, nu este posibilă indiferent dacă se folosesc sau nu catalizatori.

Adăugarea unor preoxidanți ca KBr sau KI de asemenea nu îmbunătățește situația. În prezența acidului clorhidric, cloritul reacționează însă în bune condițiuni cu insecticidul (vezi graficul 1).

Determinările s-au efectuat cu ajutorul unui potențiomtru M.V.11 utilizând electrozi de platin și calomel, prin titrare cu o soluție 0,1 sau 0,05 N de NaClO₂. Viteza de titrare a Rogorului este strict influențată de concentrația de HCl. Deși saltul de potențial apare în bune condițiuni, titrarea trebuie executată lent, cu circa o picătură pe secundă la început, pentru ca în apropierea punctului de echivalență intervalul de timp să crească la 5—6 secunde.

Pentru a evita acest inconvenient s-a încercat utilizarea diferiților catalizatori, sub forma unor mici cantități de săruri de Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Nu se observă modificări evidente în mersul reacției după aceste adausuri, decât în cazul ionilor de cupru. În prezența catalizatorului viteza de titrare a crescut considerabil, saltul de potențial fiind net și ușor de evidențiat.

GRAFICUL Nr. 1



Potențialele se stabilesc imediat după adausul soluției de clorit cu excepția intervalului apropiat de punctul de echivalență, unde titrarea trebuie să se facă mai încet.

Studiind influența concentrației acidului clorhidric asupra desfășurării reacției reiese că determinarea poate fi făcută în mediu clorhidric începând de la concentrația de 2N. Când concentrația acestuia depășește 8 N potențialele se stabilizează cu greutate și titrarea se face lent.

Încercând să stabilim echivalentul în Rogor al soluției de clorit de sodiu din valorile obținute la titrare am ajuns la concluzia că aceasta corespunde la exact a 12 parte din greutatea moleculară a preparatului.

Încercările de a determina comparativ Rogorul cu un alt agent oxidant în mediu clorhidric ca: KIO_3 , I_2 , KBrO_3 dau rezultate slabe. Când se folosesc primii doi, nu se face oxidarea și nu apare saltul de potențial, KBrO_3 oxidează Rogorul, apare și saltul de potențial, dar determinarea se face mult mai greoi și mai încet decât cu clorit, indiferent dacă se adaugă sau nu catalizatori.

TABELUL Nr. 2

Determinarea potențiometrică directă a Rogorului.

Nr. crt.	Gr. rogor dat g.	Gr. rogor găsit g.	Diferența g.
1	0,0050	0,0050	0,0000
2	0,0075	0,0074 ⁹	-0,0000 ¹
3	0,0100	0,0100	0,0000
1	0,0150	0,0150 ¹	+0,0000 ¹
5	0,0175	0,0174 ⁹	-0,0000 ¹
6	0,0200	0,0200 ⁴	+0,0000 ⁴
7	0,0250	0,0250 ¹	+0,0000 ¹
8	0,0300	0,0300 ³	+0,0000 ³

Cîteva din rezultatele obținute pe această cale sînt redade în tabelul Nr. 2.

Din examinarea datelor de mai sus reiese deci că acest reactiv poate fi folosit cu rezultate satisfăcătoare în condițiile menționate mai sus, pentru dozarea rogorului în produsele condiționate sau preparatele comerciale.

În cazul cînd se încearcă determinarea în produse mai complexe (extractele vegetale) este nevoie de o purificare prealabilă a extractului și îndepărtarea reductonelor.

Avantajul metodei constă în reproductivitatea crescută față de celelalte metode oxidimetrice, rapiditate și simplitate.

1—XII—1971

Catedra de Chimie Anorganică
Facultatea de Chimie

BIBLIOGRAFIE

1. GIANG P. A., SCHECHTER M. S., — J. Agr. Food Chem. 11, 63, (1963).
2. STELLER W. A., CURRY A. N., — J. Assoc. off. Agr. Chem. 47, (4), 645, (1964):
3. SUZUKI K., SHIUKO Y., KASHIVA T., — Bunseki Kagaku., 17, (10), 279, (1968).
4. ACKERMANN H., — Nahrung, 10, (3), 273, (1966).
5. BAZZI B., — Ryksfac. Landbowvetensch. Gent., 31, (3), 489, (1966).
6. SPACU P., DUMITRESCU H., — Anal. Univer. Buc., XIX, (2), 17, (1970).
7. DUMITRESCU H., Teză de doctorat. Univ. București (1969).

ОБЪМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИСТЕМНОГО ИНСЕКТИЦИДА РОГОР

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Описан новый прямой титриметрический (потенциометрический), а также косвенный методы определения инсектицида ROGOR используя хлорит натрия в среде хлористоводородной кислоты.

Изучено влияние природы кислоты, ее концентрации, избытка окислителя, а также некоторых неорганических катализаторов.

Косвенный метод определения проводят добавляя хлорит натрия и хлористоводородную кислоту до концентрации 2—3 Н. Избыток окислителя определяют иодометрически.

Для прямого определения, титруют потенциометрическим методом инсектицид в среде хлористоводородной кислоты (2—8 Н.) и в присутствии катализатора Cu^{2+} .

Метод скоростный и воспроизводимый.

VOLUMETRIC DETERMINATION OF SYSTEMIC INSECTICIDE ROGOR (DIMETOAT)

A B S T R A C T

A new method for volumetric determination (directly and indirectly) of Rogor with Na chlorite is related.

For indirect titration a known amount of NaClO_2 solution 0,05 or 0,1 N is added to insecticide and then HCl to make the acide concentration 2—3 N. After 10 seconds the excess of reagent is determined iodometrically. The excess of oxidant must be minimum 60%. In the other acid medium the reaction is not suitable.

For direct determination we have used the same reagent and a M.V. 11 potentiometer with platinun and calomel electrods. The best interval of acid concentration is 2—6 N HCl. In the presence of other inorganic or organic acids, and of the preoxidants (KI, KBr) the determination is not suitable.

The reaction rate and the velocity of the titration is greater in the presence of a small amount of Cu^{2+} ions as catalyzer.

The method is reproductible, rapid and very simple.

LES CENTRES ACTIFS DES CATALYSEURS OXYDES-ACIDES. GÈNÈSE, PROPRIÉTÈS, ACTIVITÉ.

I. V. NICOLESCU, OLGA ȘERBAN, A. IONESCU,
O. POPESCU-VLADOIANU

Dans les réactions d'alkylation et de désalkylation aromatique, qui se produisent par des intermédiaires ions de carbonium, interviennent des centres acides différents. Ces centres peuvent être donneurs de protons (du type de Bronsted classiques), des centres accepteurs-donneurs d'électrons, ainsi que des centres paramagnétiques.

Les hydrocarbures aromatiques, ainsi que les oléfines, donneurs π , en présence des centres catalytiques accepteurs ou paramagnétique, forment des complexes π à transfert de charge.

L'intervention dans le schéma des états de transition des complexes activés de l'intermédiaire π constitue la liaison commune entre le mécanisme de la réaction d'alkylation, qui se produit en présence des catalyseurs acides solides, ou des catalyseurs du type Friedel-Crafts, des halogénures métalliques simples ou complexes.

L'intérêt pratique et théorique présenté par les catalyseurs acides oxydes solides utilisés dans les processus de cracking, isomérisation, cyclisation, réforming, polymérisation, a déterminé l'élaboration d'un grand nombre de recherches, par lesquelles on a essayé d'expliquer la nature de l'activité, l'acidité, la formation des centres actifs et d'établir certaines relations entre les propriétés des catalyseurs et leur activité, par rapport aux conditions de préparation.

Les catalyseurs ou les supports les plus importants de cette catégorie sont les oxydes mixtes: la silice-alumine, l'alumo-zircone, l'alumo-bore, les zéolithes synthétiques, les aluminés, ou les aluminés fluorés.

La structure des catalyseurs mixtes oxydes acides se forme juste alors que les éléments constitutifs principaux du composant cationique diffèrent en ce qui concerne [1]:

a) la valence formale différente du cation et b) la coordinance différente du cation dans le réseau de l'oxyde mixte.

On connaît trois groupes importants de catalyseurs oxydes mixtes acides qui contiennent:

I^{er} groupe: cation de valence différente, mais de même coordinance: silice — alumine (HAlSiO_4)_x; silice — magnésie (H_2MgSiO_4).

II^{ème} groupe: cation de valence identique, mais de coordinance différente: silice — oxyde zircon (H_4ZrSiO_8); alumine-oxyde de bore ($\text{H}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$)

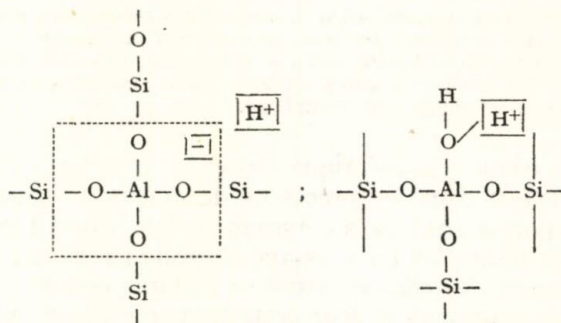
III^{ème} groupe: cation de valence et coordinance différente: oxyde de titane — oxyde de bore ($\text{H}_3\text{TiB}_2\text{A}_6$).

1. LA NATURE ET LA GÉNÈSE DES CENTRES ACTIFS ACIDES

Le caractère acide des oxydes des catalyseurs des groupes I—III peut être expliqué par le principe de valence électrostatique de Pauling [2]. Selon ce dernier, dans un réseau ionique la charge des cations est compensée totalement par les charges des anions coordonnés qui sont à proximité. Ainsi, par le remplacement isomorphe du silicium par l'aluminium, chaque liaison Al-O- du tétraèdre d'oxygène qui entoure l'aluminium sera équivalente à 0,75 unités de valence électrostatique (3 valences d'aluminium et 4 coordinences d'aluminium).

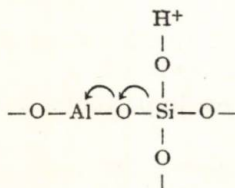
De cette manière, pour chaque tétraèdre AlO_4 il résulte un excès de charge négative.

Ainsi, la présence d'une charge positive, un proton mobile qui n'entre pas dans la composition du groupe hydroxyle, est absolument nécessaire, pour pouvoir garder la neutralité électrique du réseau, selon le schéma qui été proposé par Tamele [3]. De cette manière, le catalyseur va engendrer des centres acides protoniques ou Brönsted.



La tétracoordinence de l'aluminium n'est pas obligatoire pour l'apparition du proton mobile dans la silice-alumine.

Le proton peut provenir de l'hydroxyle des groupes silanol et sa mobilité peut apparaître comme résultat du déplacement électronique du groupe silanol superficiel, vers l'aluminium:



Dans le cas de l'alumine gamma ou éta, leur activité dans les réactions catalysées par les acides peut être expliquée différemment.

Comme il résulte des travaux de Fripiat [4] et d'autres auteurs, dans le spinelle de l'alumine gamma, l'aluminium est localisé dans les trous tétra-

édriques ainsi que dans ceux octaédriques de l'oxyde. Les ions d'aluminium sont donc distribués dans le spinelle de l'alumine en proportion différente.

La distribution non-symétrique de la charge, dans le spinelle de l'alumine gamma ou γ , conduit à un excès de charge positive sur un tétraèdre.

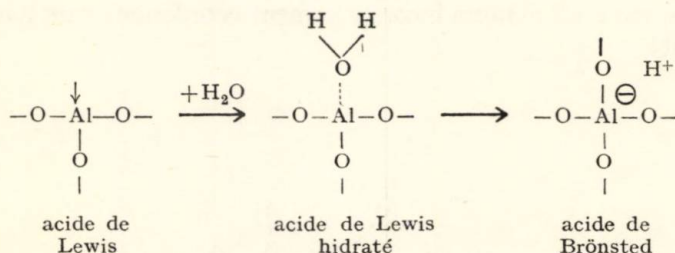
La formation des centres acides protoniques, sur la surface de l'alumine peut être encore expliquée par des considérations énergétiques. On admet que la surface de l'alumine gamma est couverte par une couche limite extérieure, formée par les ions d'oxygène et une couche immédiatement inférieure formée par les ions d'aluminium. Par suite du traitement thermique ou bien grâce à d'autres causes, des défauts anioniques signalés par Peri [5] peuvent apparaître dans la couche limite d'oxygène, tandis que les vacances cationiques signalées par Verwey [6] peuvent se montrer dans la couche des d'aluminium. D'ici, il résulte que la structure de spinelle de l'alumine gamma possède des défauts, qui, en présence de l'eau adsorbée peuvent capter les hydroxyles, dans les vacances anioniques et les protons dans les trous cationiques.

En développant ces recherches, ainsi que pour expliquer certains mécanismes de réaction et particulièrement la spécificité des catalyseurs oxydes — acides, on est arrivé à l'opinion unanime que dans les interactions entre les réactifs et les catalyseurs, interviennent aussi d'autres espèces de centres acides, qui diffèrent des centres protoniques et qui possèdent d'autres propriétés et d'autres électronégativités.

Ainsi, on a réussi à mettre en évidence: des centres ayant des propriétés accepteurs d'électrons de l'espèce des acides de Lewis; des centres avec des doublets électroniques libres de l'espèce des bases de Lewis; des centres acide-base; ou des centres capables de former des complexes à transfert de charge, en présence de certains accepteurs ou donneurs d'électrons.

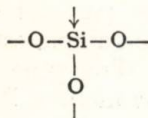
Par le traitement thermique des hydroxydes d'aluminium, comme conséquence de l'élimination de l'eau, et de l'élimination des groupes hydroxyle, on remarque l'apparition de cations „découverts“ défauts accepteurs, centres définis comme acides du type de Lewis, atome d'aluminium accepteurs. Ces centres ont la tendance de compléter leur coordinence le niveau 3p, par l'adsorption des molécules donneurs d'électrons en formant des liaisons covalentes coordinatives.

Au cas où le donneur est la molécule d'eau le centre de Bronsted peut être rétabli, selon le schéma:



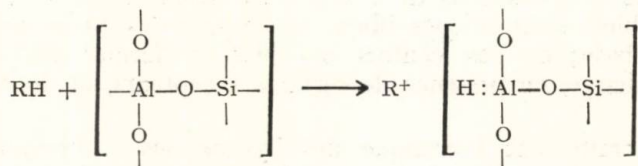
sur la surface de l'alumine peuvent coexister les centres de Brönsted ainsi que les centres de Lewis.

Dans le cas de l'alumo-silice ainsi pas des traitements thermiques à des températures élevées, peuvent se former des structures du type:



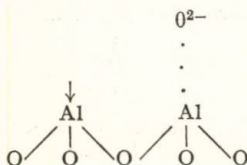
avec des atomes de silicium accepteurs, lesquels — grâce à leur haute électronégativité peuvent être des acides de Lewis plus forts que l'aluminium accepteur [8].

L'aluminium de l'alumo-silice avec un nombre de coordinence 3, toujours un acide de Lewis, peut compléter sa tétracoordinence, par l'interaction avec un réactif qui peut engendrer un ion de carbonium par exemple un hydrocarbure saturé, [7], chimisorbé sur les centres accepteurs [De tels centres accepteurs. accepteurs] De tels centres peuvent donc engendrer des ions de carbonium qui, à leur tour, vont initier la réaction de craking catalytique des produits pétroliers, selon le schéma:



Ainsi, on pourrait avoir une espèce différente de centres acides, spécifique pour l'alumosilice de température élevée, ou avec un rapport différent Al/Si.

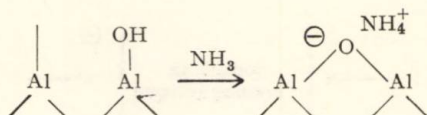
Peri [9] a proposé un modèle modifié pour expliquer une autre forme d'acidité des catalyseurs oxydes acides déterminée par des couples d'atomes à électronégativités différentes appelé „centre acide-base“. Ce centre serait formé par un ion d'aluminium incomplètement coordonné et un ion d'oxygène O^{2-} adjacent:



2. ESPÈCES ADSORBÉES SUR LA SURFACE DES CATALYSEURS ACIDES SOLIDES

Les centres acides sur l'alumine gamma et sur la silice-alumine, formés par un ion d'aluminium et trois voisins d'oxygène, peuvent avoir des puissances acides différentes. Cela constitue une observation très importante et caractéristique pour l'activité des oxydes acides, déterminée par les conditions de préparation, par les compositions différentes, ou bien par le doping. Basila et ses collaborateurs, J. W. Ward (10,11), qui ont étudié par la spectroscopie dans l'infrarouge, les espèces de pyridine adsorbée sur l'alumine gamma, sur la silice-alumine, sur les zéolithes synthétiques et ont remarqué trois espèces différentes d'acide de Lewis. On a précisé les bandes caractéristiques pour les centres de Lewis forts (de 1490 cm^{-1}), pour les centres de Brønsted forts (de 1545 cm^{-1}) ainsi que pour les centres acides faibles.

Par l'adsorption de l'ammoniac sur l'alumine et la silice-alumine on a identifié — par spectroscopie dans l'infrarouge, des espèces NH_2^- , NH_2^+ , auprès de l' NH_4^+ [10, 11], conformément au schéma:



De même, on a signalé l'existence de 3—4 espèces d'OH, qui peuvent conférer à la surface des acidités de Brønsted différentes.

L'étude des espèces d'ions chimisorbés sur la surface des catalyseurs présente un intérêt non seulement dans le but de comprendre la nature et la genèse des centres acides. De telles recherches peuvent procurer des informations aussi sur les complexes actifs, intermédiaires dans les réactions catalytiques, et en particulier sur le complexe catalytique primaire, qui résulte de l'interaction chimisorptive „réactif-centre actif“.

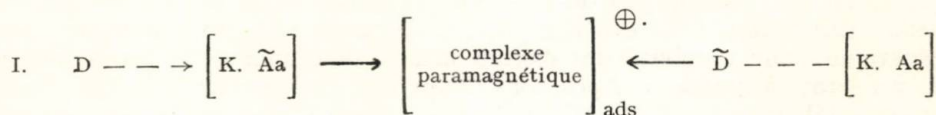
En utilisant des méthodes spectrales, infra-rouge, ultraviolet ou bien la résonance électronparamagnétique, de pareilles investigations sont possibles.

Dans les cas où sur l'alumine, sur la silice-alumine ou sur les zéolithes synthétiques on fait adsorber, dans des conditions bien établies, des substances fortement électrophyles (accepteurs) comme par exemple le tétracyanoéthylène (TCNE), le trinitrobenzène (TNB), la benzoquinone, la tétrachloroquinone, ou si l'on fait adsorber des substances qui sont fortement donneurs d'électrons, le pérylène, l'antracène, ou bien la benzidine, la p,p'-diphénylbenzidine (DFB), on peut constater — sur la surface — la formation d'ions — radicaux colorés et paramagnétiques, pouvant être décelés par la méthode R.E.P. [11, 12, 13].

Les ions-radicaux paramagnétiques formés peuvent être positifs ou négatifs [14], ainsi qu'il résulte du schéma général de la figure 6.

Lorsque le complexe de chimisorption est formé entre un donneur fort, ayant un potentiel d'ionisation réduit, et un accepteur quelconque (catalyseur),

ou bien un accepteur fort (affinité électronique élevée) et un donneur quelconque (réactant) a lieu le transfert total d'un électron du donneur à l'accepteur et sur la surface on constate la formation d'un radical-ion positif chimisorbé, selon le mécanisme I:

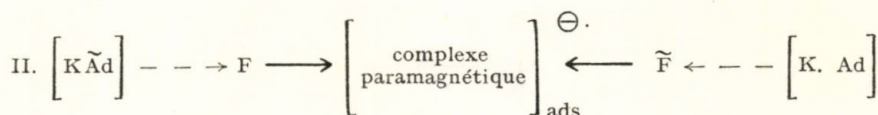


dans lesquels:

D — réactif donneur fort; $K\tilde{A}a$ — centre catalytique fortement accepteur

$\tilde{D}$ — réactif donneur quelconque; $K\tilde{A}a$ — centre catalytique accepteur quelconque

Les ions-radicaux négatifs se formeront par le transfert d'un électron des centres donneurs du catalyseur vers la réactif accepteur adsorbé, selon le mécanisme II:



dans lequel:

$\tilde{F}$ — réactif accepteur fort; $K.Ad$ — centre catalytique fortement donneur

$\tilde{F}$ — réactif accepteur quelconque; $K\tilde{A}d$ — centre catalytique donneur quelconque.

En estimant le nombre de spins impairs (non appariés) avec la méthode R.E.P., et dans un cas et dans l'autre, nous pouvons avoir des indications sur le caractère bi-polaire de la surface des catalyseurs, sur la prédominance des centres donneurs ou accepteurs, ainsi que sur les espèces chimisorbées.

Il est nécessaire de faire une différence entre le processus de formation des complexes avec un transfert de charge, avec la participation du doublet électronique à spin couplé et le processus de transfert d'un seul électron qui forme des ions radicaux paramagnétiques.

Ces centres peuvent être similaires aux centres acides classiques, mais exposés d'une manière spéciale sur les fragments les plus accessibles des surfaces, ou bien, ils peuvent être des centres différents.

Leur genèse serait déterminée par les conditions de formation du catalyseur, par la structure des cristallites, par le degré de non-saturation de certaines parties, de la surface accessible.

Ces problèmes qui ne sont pas encore élucidés, créent encore des difficultés dans l'application de la méthode R.E.P., dans le but d'établir une corrélation des résultats expérimentaux qu'elle nous procure avec l'activité réelle des catalyseurs.

Par conséquent, il faudra clarifier si les centres qui acceptent une paire d'électrons, les acides de Lewis classiques peuvent agir aussi comme centres d'oxydation, en acceptant un électron cédé par les molécules organiques et en les transformant ainsi en cations-radicaux.

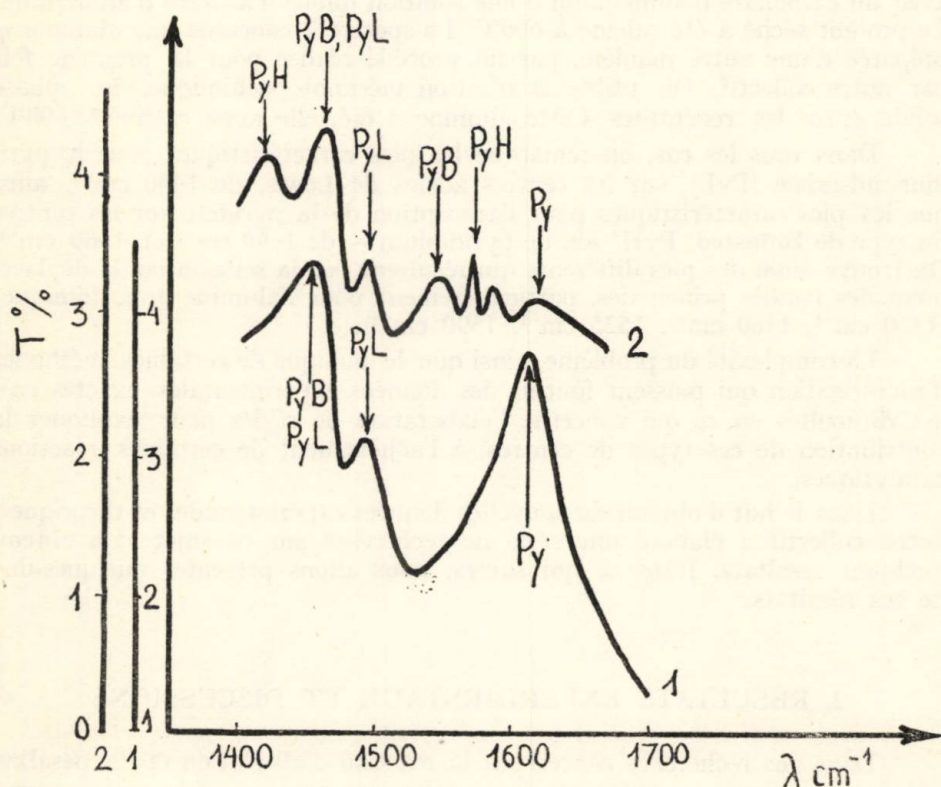


Fig. 1. Spectres IR — pyridine ads.

1 — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{A}$; 2 — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ TA}$

Le problème est d'autant plus compliqué, que, ainsi qu'on l'a déjà vu, les catalyseurs oxydes acides peuvent contenir plusieurs types de centres actifs: 1. — centres acides de Brönsted; 2. — centres acides accepteurs de doublets électroniques — acides de Lewis classiques, atomes d'aluminium ou silicium; 3. — centres possédant des doublets électroniques libres, des bases de Lewis, dans le sens classique; 4. — des centres accepteurs et donneurs monoélectroniques, qui engendrent des ions-radicaux paramagnétiques, positifs ou négatifs.

A tout cela il faut ajouter que la concentration, la force et l'espèce des centres acides diffèrent aussi par rapport avec la nature ou la méthode de préparation du catalyseur acide solide.

Par exemple, de nos travaux sur l'adsorption des vapeurs de pyridine, sur la surface de l'alumine (η), différemment préparée, on remarque l'intensité

différente ainsi que le nombre différent de pics dans le spectre I.R. de la pyridine adsorbée (fig. 1):

Dans la figure 1 le spectre 1 concerne les états adsorbés de la pyridine sur l'eta — alumine préparée par la méthode classique, par précipitation avec du carbonate d'ammonium d'une solution diluée d'azotate d'aluminium. Le produit séché a été calciné à 600°C. Le spectre 2 concerne une alumine η , préparée d'une autre manière, par un procédé réalisé pour la première fois par notre collectif. On utilise la réaction mécanotopochimique, en phase solide, entre les reactantes Cette alumine a été, elle aussi, calcinée à 600°C.

Dans tous les cas, on remarque les pics caractéristiques pour le pyridine adsorbée (PyL), sur les centres acides de Lewis, de 1450 cm^{-1} , ainsi que les pics caractéristiques pour l'adsorption de la pyridine sur les centres du type de Brönsted, PyH^+ ion de pyridinium — de 1490 cm^{-1} et 1560 cm^{-1} . On trouve aussi des pics différents qui résultent par la scission ou le déplacement des bandes principales, particulièrement pour l'alumine topochimique: (1430 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1525 cm^{-1} , 1590 cm^{-1}).

La complexité du problème, ainsi que le manque de certaines méthodes d'investigation qui puissent fournir des données expérimentales exactes crée des difficultés en ce qui concerne l'élaboration de règles pour expliquer la contribution de ces types de centres, à l'achèvement de certaines réactions catalytiques.

Dans le but d'obtenir de nouvelles données expérimentales et théoriques, notre collectif a élaboré une série de recherches sur ce sujet et a obtenu quelques résultats. Dans ce qui suivra, nous allons présenter quelques-uns de ces résultats.

3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

Dans nos recherches concernant la réaction d'alkylation et de désalkylation aromatique en présence des catalyseurs oxydes acides, nous avons considéré que la genèse ainsi que la structure des intermédiaires qui se forment pendant la réaction catalytiques sont déterminées par la force et l'espèce des centres actifs acides superficiels du catalyseur. L'hydrocarbure aromatique, ainsi que l'alcène sont des donneurs et peuvent former, en interaction avec les centres acides, des complexes à transfert de charge du type des complexes π , qui ensuite se stabilisent en complexes σ .

Des tels complexes se forment aussi dans la réaction d'alkylation aromatique en catalyse homogène, ainsi que l'indique la littérature [15, 16].

Dans le but de préciser ces considérations, nous avons étudié la réaction d'alkylation du benzène avec le propène, par rapport à la réaction inverse, de désalkylation de l'isopropylbenzène, en présence du catalyseur solide, la silice-alumine, soumise à un traitement thermique à différentes températures; 500—800°C.

L'étude de l'activité et de la sélectivité du catalyseur silice-alumine soumis à un traitement thermique à différentes températures offre la possi-

bilité d'établir certaines relations entre les propriétés physiques et l'activité de ces catalyseurs, étant donné que le traitement thermique exerce une influence sur la genèse et la nature des centres actifs superficiels du catalyseur. A cette occasion, nous avons fixé aussi certaines similitudes entre la nature des intermédiaires qui se forment dans l'alkylation et la désalkylation aromatique, dans les conditions de la catalyse hétérogène et homogène.

Il est nécessaire de mentionner la variation des propriétés texturales du catalyseur de silice-alumine industriel, sous l'influence des traitements thermiques différents (entre 500 et 800°C) (tab. no. 1). Les échantillons de catalyseur ont été notés avec un indice qui correspond à la température de traitement thermique.

TABLEAU No.1

Catalyseur	S _p m ² /g	Densité		V _p cm ³ /g		Volume total des pores cm ³ /g	% volume des micropo- res par rapport au V _p (total)
		D _r	D _{ap}	< 75 Å	> 75 Å		
Al—Si ₅₀₀	300	2,1	0,85	0,525	0,185	0,70	83
Al—Si ₆₀₀	310	2,4	0,73	0,772	0,088	0,85	87
Al—Si ₇₀₀	295	2,16	0,77	0,673	0,167	0,84	87
Al—Si ₈₀₀	260	2,0	0,81	0,568	0,162	0,73	85

La surface spécifique des échantillons diminue de manière monotone jusqu'à la température de calcination de 700°C, et ensuite un peu plus dans le cas de l'échantillon calciné à 800°C.

Le volume total des pores présente un maximum élargi dans le domaine des températures de calcination de 600—700°C.

La variation du volume des micropores su-dessous de 75 Å, et des pores moyens et macropores (> 75 Å) de la silice-alumine étudiée, par rapport au traitement thermique, est intéressante. Le volume des macropores décroît brusquement dans l'intervalle de température 500—600°C, probablement à cause de leur retrécissement. Le traitement thermique ultérieur, au dessus de 600°C, conduit à un développement des macropores, pour l'échantillon de 700°C; aux températures supérieures, le traitement thermique ne produit plus de modifications.

La microporosité augmente lentement, par le traitement thermique à 600°C, ensuite diminue de manière monotone, ce qui conduit à une certaine réduction de la surface spécifique. C'est à remarque qu'on ne constate pas une variation de la microporosité par rapport à la porosité totale. Cela signifie que les propriétés texturales ne vont pas influencer sensiblement le développement de la réaction. Le pourcent de micropores, de la porosité totale représente 83—87%, indépendamment du traitement thermique.

L'élimination des hydroxyles de la surface de la silice-alumine, par rapport au traitement thermique, a été poursuivie à l'aide de la spectroscopie I.R.

Sur la figure 2, on a représenté la partie des spectres I.R. comprise entre $1400-1800\text{ cm}^{-1}$ et $3000-3800\text{ cm}^{-1}$.

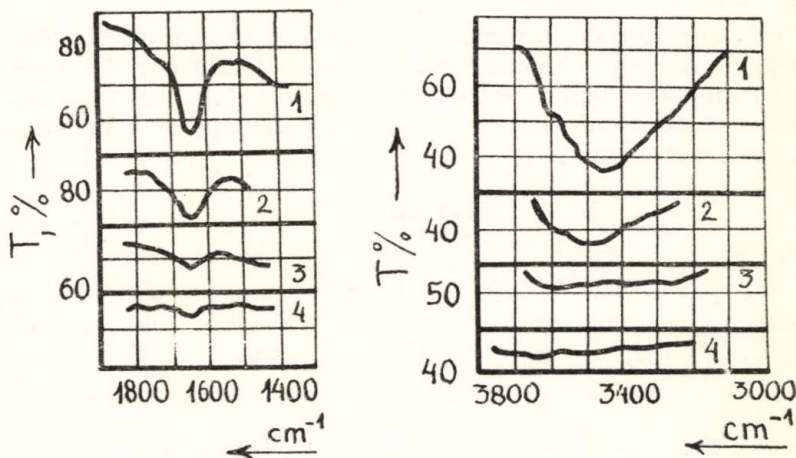


Fig. 2. Spectre IR de la silice-alumine, par rapport au traitement thermique.
1. 500° ; 2. 600° ; 3. 700° ; 4. 800°C

Selon les données de la littérature [17, 18], ces bandes correspondent aux vibrations spécifiques de déformation de l'eau moléculaire et respectivement aux vibrations des hydroxyles libres et liés par des liaisons d'hydrogène, ainsi qu'aux vibration d'extension symétrique et antisymétrique des molécules d'eau physisorbées sur la surface. A la suite du traitement thermique aux températures supérieures à 600°C , ces bandes disparaissent peu à peu. L'eau et les hydroxyles superficiels sont éliminés avec la formation d'un réseau condensé.

Cela peut être relié à la diminution de l'acidité de Brönsted et à l'apparition des centres accepteurs, ou bien aux doubles électrodes libres.

On a effectué aussi des déterminations concernant les propriétés donneur-accepteur de la silice-alumine, par rapport au traitement thermique [19] à l'aide des spectres R.E.P.

On a déterminé le nombre de spins non appariés, des espèces qui ont résulté sur la surface, par l'adsorption. La concentration des centres accepteurs qui engendrent des radicaux ions positifs $[\text{D.F.B.}]^{+}$, varie par rapport au traitement thermique des échantillons (figure 3) ainsi: le traitement thermique jusqu'à 700°C ne modifie pas la concentration des centres accepteurs, tandis que le traitement thermique de la silice-alumine à 800°C engendre un nombre important de centres accepteurs, comme résultat de l'élimination des hydroxyles, ainsi que probablement de l'apparition des atomes de silicium tricoordonnés.

On a considéré intéressant de préciser l'existence ou l'inexistence des relations entre l'activité catalytique, l'élimination des hydroxyles et la présence sur la surface du catalyseur des centres capables d'échange mono-électronique avec les substances qui s'adsorbent.

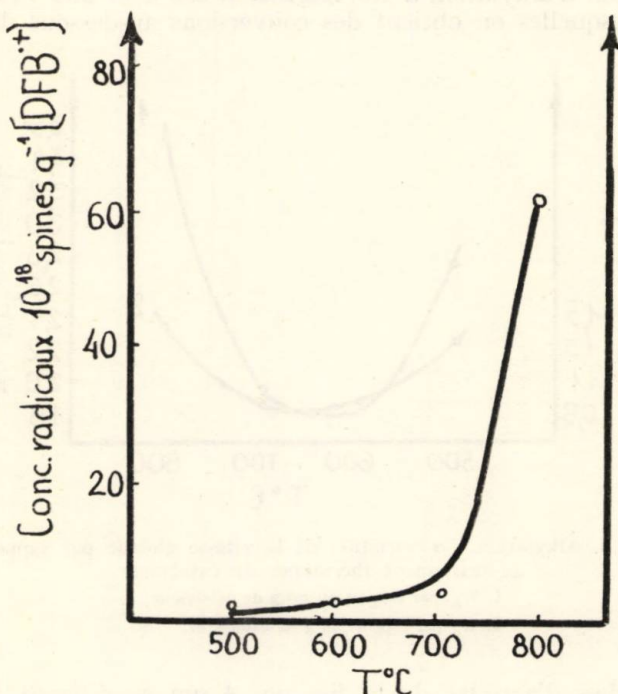


Fig. 3. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
Concentration en radicaux paramagnétiques,
par rapport au traitement thermique
1. $[\text{DFB}]^{\bullet+}$.

A ce but, on a déterminé la vitesse globale de la réaction, par rapport au produit principal, obtenue en utilisant la relation

$$W = \frac{F}{m \cdot h} \cdot x$$

dans laquelle:

F — moles produit principal introduit, (h)

m — grammes de catalyseur

x — moles de produits transformés, (h)

Les valeurs concernant la réaction d'alkylation ont été notées avec l'indice „a“ et celles concernant la réaction de désalkylation avec l'indice „d“.

Les réactions ont été effectuées dans un microréacteur en système dynamique. Le catalyseur a été dégazé avant chaque expérience à 500°C, dans un courant d'azote pur, parfaitement sec.

Dans le cas de la réaction d'alkylation, nous allons discuter la variation de la vitesse globale, par rapport à la réaction principale, la formation de l'isopropylbenzène, en fonction de la température de traitement thermique de la silice-alumine (entre 500 et 800°C).

La réaction d'alkylation a été effectuée à 350°C et une $V_v = 1 \text{ h}^{-1}$, conditions dans lesquelles on obtient des conversions au-dessous de 50%.

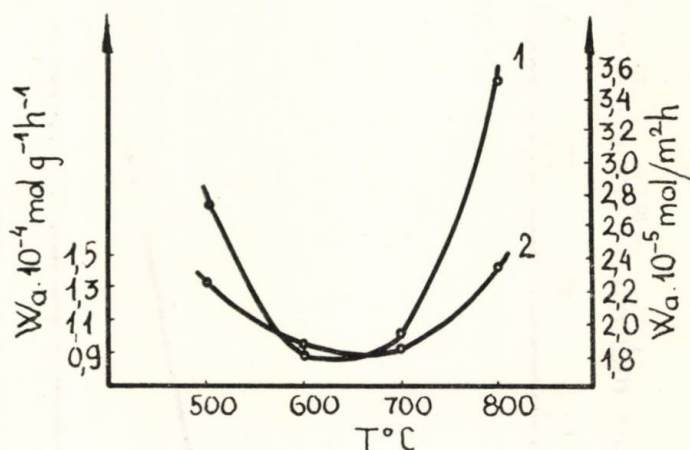


Fig. 4. Alkylation. La variation de la vitesse globale par rapport au traitement thermique du catalyseur.

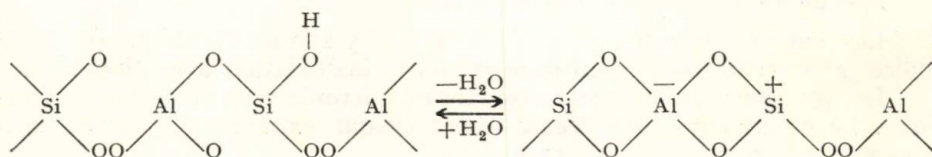
1. W_a par rapport au m^2/g de catalyseur

2. W_a par rapport au g de catalyseur.

Les courbes d'activité de la fig. no. 4 qui se réfèrent à la réaction d'alkylation aromatique sont caractérisées par l'existence d'un régions de minimum, indépendamment du fait que les valeurs ont été rapportées à la surface spécifique (courbe 1) ou bien à la masse du catalyseur (courbe 2)

Cela signifie que sur la surface des catalyseurs étudiés coexistent des espèces différentes de centres actifs, leur présence étant déterminée par le traitement thermique différent du catalyseur.

Probablement, en présence du catalyseur peu calciné à 500°C, il y a la prédominance des centres du type de Brönsted. Par activation thermique à des température élevées de 800°C, ce type d'acidité disparaît pratiquement, avec la forte élimination d'hydroxyles du catalyseur. Dans ce cas a lieu la formation des centres accepteurs d'électrons du type de Lewis, ou d'un autre type, éventuellement selon la réaction:



Les centres $-\overset{+}{\text{Si}}-$ accepteurs coexistent sur la surface des catalyseurs en même temps que les atomes d'aluminium donneurs, ainsi qu'avec les atomes d'aluminium tricoordinés toujours accepteurs. De la sorte des conditions favorables se créent pour l'interaction du catalyseur avec l'hydrocarbure aromatique donneur, ainsi qu'avec l'olefine du milieu de réaction, aussi donneur. La zone de minimum exprime le domaine de formation des centres de Lewis.

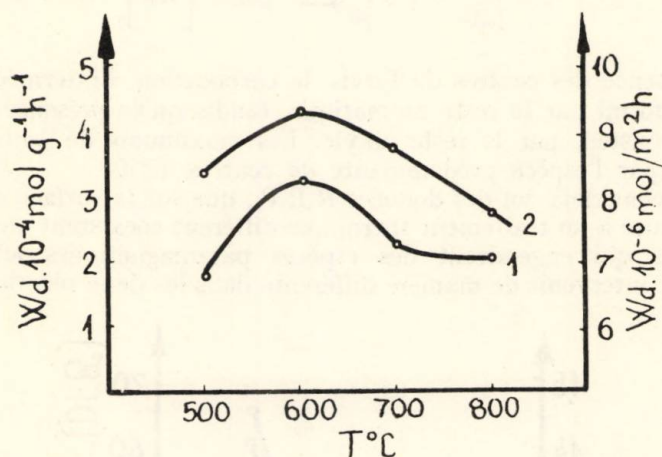


Fig. 5. Désalkylation. La variation de la vitesse globale par rapport au traitement thermique du catalyseur.

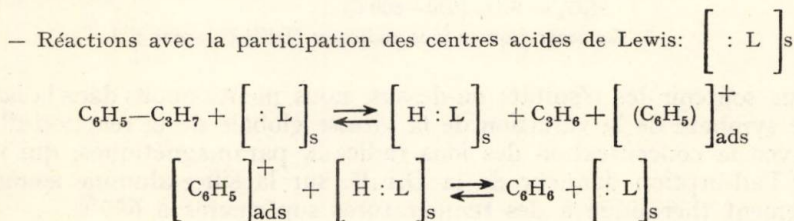
1. W_d par rapport au m^2/g ;
2. W_d par rapport au g decatalyseur.

La variation de la vitesse globale de la réaction de désalkylation de l'I.P.B., par rapport à la température de réaction constante, de 280°C résulte de la figure 5.

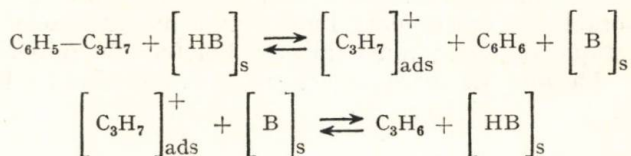
A l'encontre de la réaction d'alkylation, la réaction de désalkylation de l'I.P.B. est favorisée par les centres de Bronsted qui existent sur la surface du catalyseur, soumis à un traitement thermique modéré (environ 600°C).

Dans cette condition de traitement thermique les centres acides du type de Bronsted prédominent [20].

Il résulte que la réaction d'alkylation aromatique ou de désalkylation des alkylbenzènes peut être réalisée sur les centres acides de Lewis ainsi que ceux de Bronsted, qui existent sur la surface des catalyseurs oxydes acides, selon la schéma:



— Réactions avec la participation des centres acides de Brønsted: $\left[\text{HB} \right]_s$



En présence des centres de Lewis, le carbocation, l'intermédiaire de la réaction, est formé par le reste aromatique, tandis qu'en présence des centres acides de Brønsted, par le reste alkyle. Les maximums de l'activité seront déterminées par l'espèce prédominante de centres actifs.

Nous avons déjà vu des données R.E.P., que sur la surface de la silice-alumine soumise à un traitement thermique différent coexistent aussi d'autres centres actifs qui engendrent des espèces paramagnétiques adsorbées et peuvent donc intervenir de manière différente dans les deux réactions étudiées.

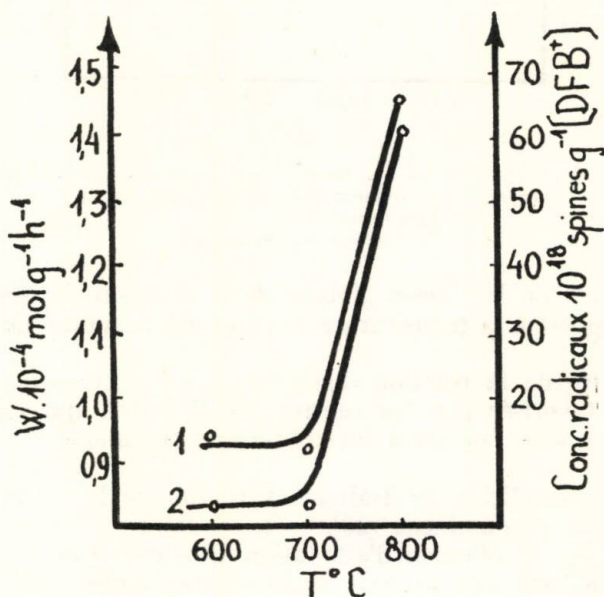


Fig. 6. 1. La vitesse de la réaction d'alkylation. Catalyseur $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (600–800 °C)

2. Concentration en ions radicaux $[\text{DFB}\cdot]^+$ spins g^{-1}

Pour soutenir les résultats ou-dessus, nous mentionnons dans la fig. 6 le caractère symbate de la variation de la vitesse globale de la réaction d'alkylation, avec la concentration des ions radicaux paramagnétiques, qui résultent par l'adsorption donneur de la D.F.B. sur la silice-alumine soumise à un traitement thermique à des températures supérieures à 600°C.

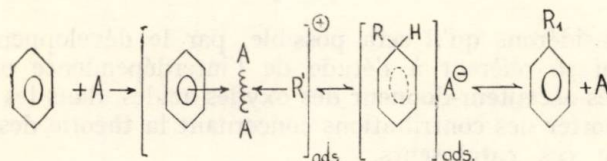
Il résulte, du moins qualitativement, qu'auprès des centres acides classiques mentionnés, sur la surface du catalyseur acide solide on trouverait aussi un autre type de centres accepteurs, qui interviennent dans la réaction d'alkylation, notamment des centres à propriétés de transfert monoélectronique, capables de former des ions radicaux paramagnétiques avec des adsorbants donneurs d'électrons. De tels centres peuvent former des complexes à transfert de charge, du type des complexes π , qui peuvent être des atomes d'aluminium ou de silicium à déficit d'électrons, placés dans le réseau ou bien sur la surface, dans des positions géométriques spécifiques.

4. CONCLUSIONS

Des données expérimentales obtenues nous supposons, que les états de transition sur la surface du catalyseur solide $Al - Si_{800}$, utilisé dans la réaction d'alkylation aromatique, sont similaires à celles qu'on rencontre dans le cas des réactions dans les conditions de la catalyse homogène.

En présence du catalyseur acide solide, nous considérons que la première étape de transition, dans le déroulement de la réaction est caractérisée par la formation d'un complexe π paramagnétique, par un transfert partiel d'électrons du donneur, à l'accepteur (A), qui ensuite se réarrange dans un complexe σ classique. Ensuite, ce dernier interagit avec l'oléfine du milieu, possiblement toujours sous forme d'un complexe π , à transfert de charge.

Par le détachement de l'adducte formé résulte l'alkylbenzène, produit principal de la réaction, selon le schéma général suivant:



dans lequel:

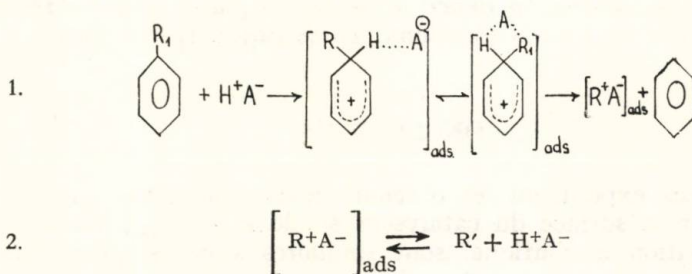
A — catalyseur accepteur

R' — oléfine

R₁ — radical alkyle

L'intervention de ces complexes intermédiaires π et σ constitue la liaison commune entre le mécanisme de la réaction d'alkylation qui se produit en présence des catalyseurs acides déhydroxylés, ou de catalyseurs du type Friedel-Crafts, dans les conditions de la réaction catalytique homogène, en milieu aprotique. Selon les données de la littérature [21], dans l'alkylation aromatique se forment des complexes dans lesquels le sextet π de l'hydrocarbure aromatique agit comme un donneur d'électrons, ou un complexe σ dans lequel l'accepteur forme une liaison avec un atome de carbone de l'hydrocarbure aromatique.

La réaction de désalkylation de l'I.P.B., en présence des catalyseurs acides solides, se produit — en premier lieu — sous l'influence des centres acides protoniques. Dans ce cas, la première étape de transition de la réaction sera l'addition du proton du catalyseur à l'hydrocarbure aromatique, avec la formation de l'espèce ionique sous la forme du complexe σ , qui ensuite se détache avec l'élimination de groupe alkyle selon le schéma:



dans lequel:

H^+A^- — catalyseur; R^+ — ion de carbonium qui provient du groupe alkyle (C_3H_7^+)

R_1 — radical alkyle; R' — oléfine formée (C_3H_6)

Ce mécanisme est similaire au mécanisme de l'alkylation aromatique en catalyse homogène dans les conditions de la réaction Friedel-Crafts.

* * *

Nous considérons qu'il sera possible, par le développement de telles recherches, qui se réfèrent à l'étude de l'interdépendence entre l'activité et les propriétés accepteur-donneur des oxydes acides, dans les réactions spécifiques, d'apporter des contributions concernant la théorie des centres actifs superficiels de ces catalyseurs.

Faculté de Chimie
Université de Bucarest

6 III 1971

BIBLIOGRAPHIE

1. J. E. GERMAIN: „Catalyse hétérogène“ „Dunod“ (1959)
2. PAULING: Proc. Roy. Soc. **196 A**, 343 (1949)
3. M. W. TAMELE,: Dis. Faraday Soc. **8**, 270 (1958).
4. J. J. FRIPIAT, A. LEONARD, J. B. VYTTERHOEVEN, J. Phys., chem., **69**, (8), 3274 (1965)

5. J. B. PERY: J. Phys. chem., 231, 220, 221 (1965).
6. E. J. W. Verwey: Semiconducting Materials London, Butterworths (1951)
7. O. V. KRİLOV: „Kalatiz nemetalmi“ Leningrad (1967), p. 73.
8. P. WINTHER: „Le pétrole raffinage et génie chimique“ Paris, Tom I, 718 (1965).
9. J. B. PERY, R. B. HANNON: J. Phys. chem. 64, 1526 (1960)
10. M. R. BASILA, T. H. KANTNER, K. H. RHEE, J. Phys. chem., 68, 3197 (1964).
11. J. WARD: J. Catalysis, 11, (3), 251 (1968).
12. A. LEONARD, S. SUZUKI, J. J. FRIPIAT, C. D. KIMPE, J. Phys. chem., 68, 2608 (1964).
13. B. D. FLOCKHART, C. NACCACHE, J. A. N. Scott, R. C. Pink: Chem. Commun. (1965) 238.
14. C. NACCACHE, Y. KODRATOFF, R. C. PINK, B. IMELIK, J. chim. Phys. et de Phys-chim. biologique, 63, (2), (1966), 341.
15. G. A. OLAH, S. J. KUHN: J. Amer. chem. Soc., 80, 6535 (1958); J. Amer. chem. Soc., 80, 6541 (1958)
16. H. C. BROWN, W. J. WALLACE, J. Amer. chem. Soc., 75, 75, 6268 (1953)
17. J. J. FRIPIAT, „Infrared Spectra of Adsorbed Species“ de Little L. H. (1966), Acad. Press. London.
18. J. VEDEINE, D. BARTHOMEUF, G. DOLMAI, Y. TRAMBOUZE, B. IMELIK, M. PRETTER: Compt. Rend., 267, ser. C, (2) (1968)
19. I. V. NICOLESCU, ALA NICOLESCU, M. GRUIA, A. TERLECKI, M. DARDAN, EM. ANGELESCU. A. IONESCU: Preprint Nr. 78 „IV-eme Congrès de catalyse“ Moscou (1968)
20. I. V. NICOLESCU, OLGA SERBAN — Revistă chimie 20, 585 (1969)
21. Y. TRAMBOUZE, M. PERRIN, J. L. WEILL, D. BORTHOMEUF, M. PRETTE „Actes du deuxième congrès international de catalyse“, 1961, Paris, Tom I, pag. 1313.
22. S. WINSTEIN, G. C. ROBINSON: J. Amer. chem. Soc., 80, 169 (1958).

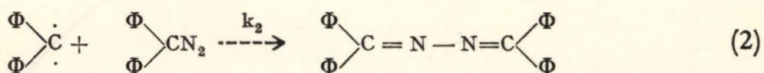
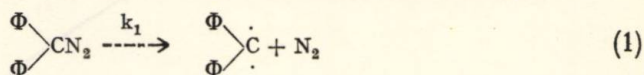
DESCOMPUNEREA TERMICĂ A DIFENILDIAZOMETANULUI ÎN ABSENȚA SOLVENTULUI (III)

TATIANA ONCESCU, M. CONTINEANU și R. N. SCHINDLER

S-a studiat descompunerea termică a difenildiazometanului topit, pe intervalul de temperatură de 100–150 C în vid, pentru a o corela cu rezultatele obținute de la o cercetare anterioară, efectuată la temperaturi sub 100 C. Rezultatele confirmă mecanismul de reacție propus.

În notele anterioare^{1,2} am prezentat cinetica și mecanismul descompunerii termice a difenildiazometanului la temperaturi sub 100° (punct de topire 32°).

Studiile întreprinse ne-au permis să calculăm constanta de viteză k_1 a procesului monomolecular (1) din următoarea secvență de reacții;



pentru temperaturile de 32°, 50°, 70°, 80°, 90°, 100°.

În prezenta lucrare s-a efectuat cinetica descompunerii termice a difenildiazometanului peste temperatura de 100°, bazată pe determinarea azotului degajat din reacție, folosind tehnica adecvată mai jos descrisă.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Descompunerea termică a difenildiazometanului peste temperatura de 100° s-a efectuat în vid. Pentru determinarea azotului s-a folosit instalația „Inlet System” conectat la spectrometrul de masă cu timp de zbor tip Bendix, Model 14, indicat într-o lucrare anterioară.² Datorită intervalului de temperatură pe care s-a lucrat (100°–150°) viteza de reacție a crescut simțitor, astfel la 150°C reacția se desfășoară integral în 8 minute.

În aceste condiții a fost necesară modificarea tehnicii de lucru anterioară, în care presiunea azotului degajat se determină pentru fiecare moment de reacție considerat.

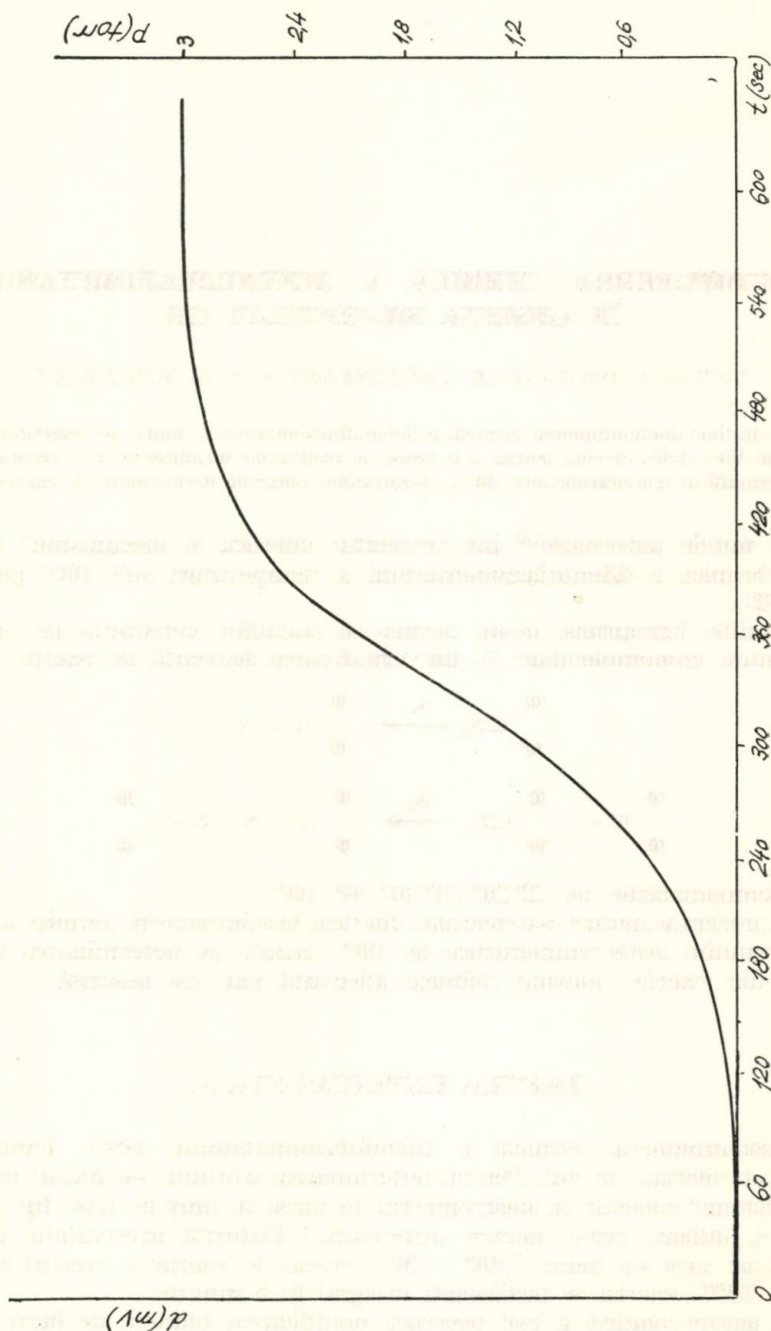


Fig. 1. Curba variației presiunii azotului rezultat în timpul descompunerii difenildiazometanului la temperatura de 140 C.

În cazul de față s-a înregistrat variația deviației instrumentului de măsură a instalației Inlet System, care este proporțională cu presiunea azotului degajat în tot timpul reacției. Spre exemplificare dăm curba înregistrată pentru una din temperaturile de lucru, $t = 140^\circ\text{C}$.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Metoda utilizată nu ne-a dat posibilitatea să stabilim momentul inițial real al reacției, deoarece este necesar un timp oarecare pînă ce proba din celulă, introdusă în termostat, atinge temperatura de lucru. De aceea, ca moment inițial de reacție s-a luat convențional timpul la care presiunea azotului a început să crească. Din același motiv curbele, care înregistrează de fapt formarea moleculelor de N_2 în timpul reacției, prezintă pe primul parcurs un aspect diferit de acela al reacțiilor de ordinul I. Se constată deci că, în cazul tehnicii folosită de noi, constanta de viteză a descompunerii difenildiazometanului nu verifică o cinetică de ordinul I decît după un anumit timp de reacție. Atît curba prezentată în fig. 1 cît și cele obținute la celelalte temperaturi de lucru, ating palierul corespunzător sfîrșitului reacției la aceeași valoare. Aceasta conduce la un număr de moli de azot $n_{\text{N}_2}^\circ$ de $5,11 \times 10^{-5}$ față de cel teoretic de $5,15 \times 10^{-5}$, calculat din cantitatea de substanță cîntărită inițial în celula de reacție. Concordanța rezultatelor dovedește că descompunerea difenildiazometanului este totală conform mecanismului propus.

Numărul de moli de azot $n_{\text{N}_2}^\circ$ s-a calculat cu binecunoscuta relație:

$$n_{\text{N}_2}^\circ = \frac{V_t P_\infty}{RT} \quad (3)$$

unde $V_t = 332,35 \text{ cm}^3$ este volumul total de gaz din instalație iar $V_c = 104,5 \text{ cm}^3$ este volumul celei de conține proba de substanță cîntărită, ambele determinate prin măsurători prealabile așa cum s-a descris în nota anterioară² P_∞ este presiunea finală a N_2 citită la instrumentul de măsură al instalației folosite.

Viteza de formare a azotului este:

$$\frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} = k_1 n_D \quad (4)$$

în care cu n_D s-a notat numărul de moli de difenildiazometan existenți la un moment oarecare t .

Numărul de moli n_D este conform secvențelor (1) și (2):

$$n_D = n_D^\circ e^{-2k_1 t} \quad (5)$$

unde n_D° este numărul de moli de difenildiazometan la timpul considerat în mod convențional egal cu zero.

Introducînd (5) în (4) și integrînd rezultă:

$$k_1 = \frac{1}{2t} \ln \frac{n_D^\circ}{n_D^\circ - 2n_{\text{N}_2}} \quad (6)$$

Cum $n_D^\circ = 2n_{N_2}^\circ$ expresia (6) devine:

$$k_1 = \frac{1}{2t} \ln \frac{n_{N_2}^\circ}{n_{N_2}^\circ - n_{N_2}} \quad (7)$$

în care $n_{N_2}^\circ$ și n_{N_2} sînt date de relațiile (8) și (9);

$$n_{N_2}^\circ = \frac{P_\infty V_t}{RT} = A d_\infty \quad (8)$$

$$n_{N_2} = \frac{P_t V_t}{RT} = A d_t \quad (9)$$

unde d_∞ și d_t sînt ordonatele punctelor de pe curbele înregistrate experimental.

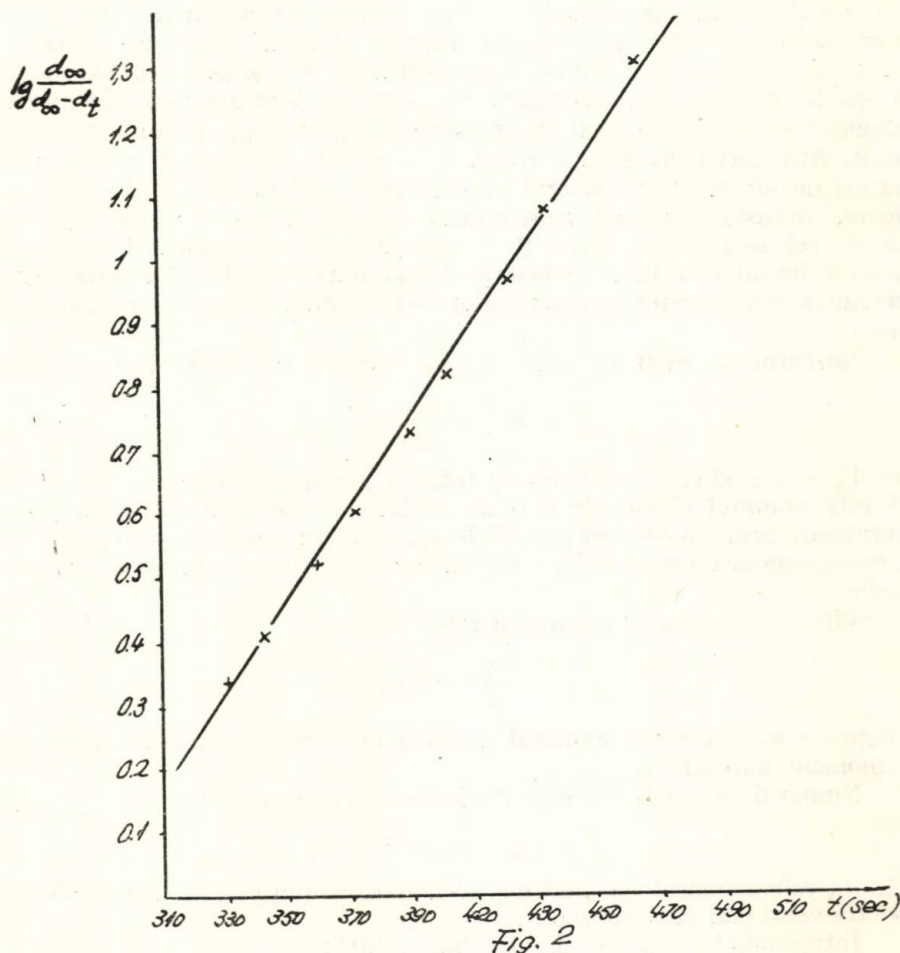


Fig. 2. Verificarea ordinului de reacție prin reprezentarea $\lg \frac{d_\infty}{d_\infty - d_t}$ în funcție de timp.

Dar: $P_{\infty} = b d_{\infty}$, $P_t = b d_t$ iar $A = \frac{bV_t}{RT}$, în care b este constanta de calibrare a curbei înregistrate în presiune ($b = 242,73 \times 10^{-4}$ Torr/mm.)

Introducînd (8) și (9) în (7) obținem:

$$k_1 = \frac{2,3032}{2t} \lg \frac{d_{\infty}}{d_{\infty} - d_t} \quad (10)$$

Conform relației (10) pentru evaluarea constantei de viteză k_1 s-a folosit metoda grafică reprezentînd $\lg \frac{d_{\infty}}{d_{\infty} - d_t}$ funcție de timpul de reacție pentru fiecare temperatură la care s-a lucrat.

Dăm spre exemplificare în figura 2 această reprezentare grafică obținută pentru aceeași temperatură de lucru cu cea a curbei înregistrată din figura 1.

Pentru doi timpi de reacție t_1 și t_2 ecuația (10) se scrie:

$$k_1 = \frac{2,303}{2(t_1 - t_2)} \left(\lg \frac{d_{\infty}}{d_{\infty} - d_{t_1}} - \lg \frac{d_{\infty}}{d_{\infty} - d_{t_2}} \right) \quad (11)$$

sau încă

$$k_1 = 2,303 t_g \alpha \quad (12)$$

unde,

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\lg \frac{d_{\infty}}{d_{\infty} - d_{t_1}} - \lg \frac{d_{\infty}}{d_{\infty} - d_{t_2}}}{2(t_1 - t_2)} \quad (13)$$

Din panta drepte se calculează $\operatorname{tg} \alpha$ care înlocuită în ecuația (12) permite determinarea constantei de viteză. Procedînd în același mod și la celelalte temperaturi de lucru s-au obținut rezultatele sumarizate în tabela I.

TABELA 1

Valorile medii ale parametrilor cinetici calculați pentru temperaturile de lucru.

Temp °C	Temp K	$\frac{1}{T} 10^3 \text{ K}^{-1}$	Nr.	$\operatorname{tg} \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$	$\lg k_1 + 4$	$\lg A$
120	393	2,544	7	1,734	19,97	1,300	9,62
130	403	2,481	6	3,535	40,69	1,609	9,62
140	413	2,421	6	7,13	82,05	1,914	9,63
150	423	2,364	5	12,33	140,27	2,146	9,59

Valorile date în tabelă pentru $\operatorname{tg} \alpha$ și k_1 reprezintă media obținută de la numărul de determinări indicate în coloana patra; în ultima coloană sau calculat coeficienții preexponențiali.

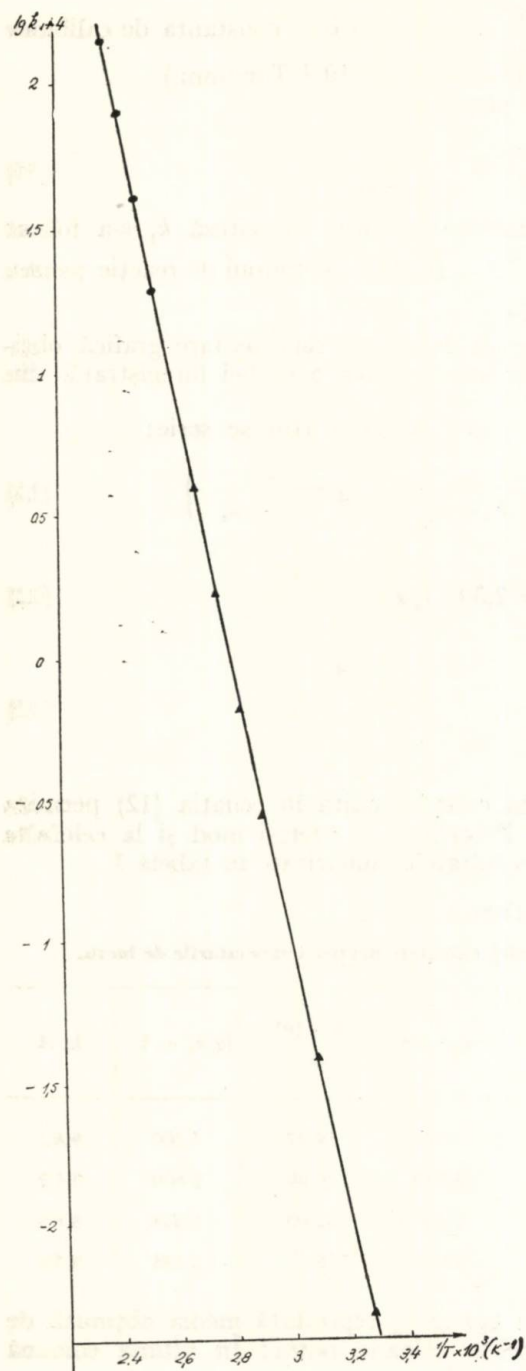


Fig. 3. Evaluarea grafică a energiei de activare

- Temperaturi sub 100°C
- ▲ Temperaturi peste 100°C

În scopul unei corelări cu constantele de viteză calculate într-o lucrare anterioară¹ prezentăm în graficul din figura 3, $\lg k_1$ funcție de $\frac{1}{T}$ atât pentru valorile obținute sub 100°C cât și pentru cele din studiul de față. Se vede clar că toate punctele se aștern pe o dreaptă comună, conducând la aceeași valoare a energiei de activare de 22,29 Kcal/mol și la aceleași valori pentru factorul preexponențial.

Acest studiu oferă posibilitatea verificării legii lui Arrhenius pe un interval mai mare de temperatură decât se obișnuiește a se proceda în lucrările de cinetică chimică curentă (cîteva zeci de grade).

Concordanța dovedește că mecanismul reacției desfășurată în vid cuprinde numai procesele (1) și (2) pe tot intervalul de temperatură studiat de 120°, în vreme ce în aer sau în prezența oxigenului pot avea loc și alte reacții secundare așa după cum s-a arătat în celelalte lucrări^{2,3}.

13—XII—1971

Catedra de Teoria Cinetică a materiei și
Cinetică Chimică Universitatea București
Bulevardul Republicii Nr. 13
Institut für Physikalische Chemie der
Kernforschungsanlage Jülich

BIBLIOGRAFIE

1. T. ONCESCU, M. CONTINEANU și G. BĂLĂCEANU Rev. Roum. de Chim. 17 213 (1972)
2. M. CONTINEANU, R. N. SCHINDLER AND T. ONCESCU Z. physik. Chem. Neue Folge 82, 217 (1972)
3. M. CONTINEANU, D. PERNER AND R. N. SCHINDLER (sub tipar)

THE THERMAL DECOMPOSITION OF DIPHENYLDIAZOMETHANE IN THE ABSENCE OF THE SOLVENT (III)

ABSTRACT

One watched in vacuum with a technic adequate the formation of N_2 molecules during the thermal decomposition of molten diphenyldiazomethane. The temperature range investigated was between 100 and 150 C. The results were compared with those obtained on the thermal decomposition of this diazocompound below 100 C, presented in a previous paper. They confirm the reaction mechanism proposed by us.

QUATERNARY AMMONIUM SALTS

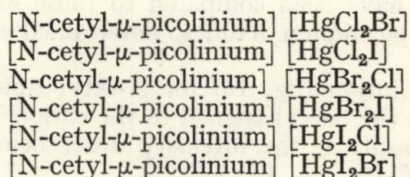
CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF SOME MIXED TRIHALOGENO- COMPLEXES OF MERCURY (II) WITH COORDINATION NUMBER 3.

MARTA STAN, FLORICA ZALARU, G. S. IONESCU

The present paper puts forward results referring to the synthesis and characterization of some new mixed trihalogenomercurates (II) of the type $R[HgX_2Y]$, where R = N-cetyl- α -picolinium and N-cetyl- γ -picolinium, while X and Y respectively Cl, Br, I.

Mixed halogenomercurates (II) of type $R[HgX_2Y]$ where R = N-cetyl- α -picolinium and N-cetyl- γ -picolinium, while X and Y stand for one the halogens Cl, Br, I, have been obtained as those of N-cetyl- β -picolinium [1], in ethanol medium, by an addition reaction of the type
 $HgX_2 + [N\text{-cetyl-}\mu\text{-picolinium}] Y \rightarrow [N\text{-cetyl-}\mu\text{-picolinium}] [HgX_2Y]$ where $\mu = \alpha$ or γ

Supported by chemical analyses, the following 12 compounds have been identified:



The influence of the location of CH_3 radical in the pyridine ring on the melting temperature, the solubility and the crystalline aspect, of the newly synthesized compounds has been followed. Table 1 shows that melting temperatures of the N-cetyl- α -picolinium compounds are higher than those of N-cetyl- γ -picolinium ones. As concerns the crystalline aspect, we found that heterohalogenomercurates (II) of N-cetyl- α -picolinium have better formed crystals than those of N-cetyl-picolinium, a remark also stated for simple halogenomercurates (II) of N-cetyl- α -picolinium.

By comparing the ethanol solubilities, at 23°C, of $[N\text{-cetyl-}\alpha\text{-pic}] [HgX_2Y]$ compounds to those of corresponding $[N\text{-cetyl-}\gamma\text{-picolinium}] [HgX_2Y]$ compounds, we mostly noticed a smaller solubility of the N-cetyl- α -picolinium compounds (of about 10^{-3} mole/l) as against that of N-cetyl- γ -picolinium compounds (table 1).

TABLE 1

Ethanol solubilities, at 23°C, and melting points of $R[H_gX_2Y]$ compounds

Compound	Solubility in mole/l	m.p. °C
(N-cetyl- α -pic) $[HgCl_2Br]$	7.32×10^{-3}	78–80
(N-cetyl- α -pic) $[HgCl_2I]$	9.91×10^{-3}	74–75
(N-cetyl- α -pic) $[HgBr_2Cl]$	6.44×10^{-3}	78–79
(N-cetyl- α -pic) $[HgBr_2I]$	5.84×10^{-3}	68–70
(N-cetyl- α -pic) $[HgI_2Cl]$	9.16×10^{-3}	69–71
(N-cetyl- α -pic) $[HgI_2Br]$	6.45×10^{-3}	66–67
(N-cetyl- γ -pic) $[HgCl_2Br]$	1.54×10^{-2}	57–58
(N-cetyl- γ -pic) $[HgCl_2I]$	2.02×10^{-2}	49–50
(N-cetyl- γ -pic) $[HgBr_2Cl]$	7.56×10^{-3}	58–59
(N-cetyl- γ -pic) $[HgBr_2I]$	5.09×10^{-3}	60–61
(N-cetyl- γ -pic) $[HgI_2Cl]$	1.55×10^{-2}	52–54
(N-cetyl- γ -pic) $[HgI_2Br]$	6.22×10^{-3}	61–62

As illustrated by table 1, the compounds with bromine in the complex anion enjoy a somewhat smaller solubility than the compounds with chlorine and iodine, a finding also met at analogous N-cetyl- β -picolinium compounds [1] and which confirms Straumanis' and Circulis' observations [2] referring to the solubility of mixed methyl- and ethylammonium halogenomercurates (II).

The substances have been also characterized by absorption spectra in the range 200–400 m μ , determined both in ethanol and in acetonitrile solutions. The spectra have been compared to those of N-cetyl- α -picolinium respectively N-cetyl- γ -picolinium halides, determined in ethanol [3, 4] and in acetonitrile.

In acetonitrile solution (fig. 10) for N-cetyl- α -picolinium chloride and bromide, we find again the band assigned to the cation [3, 4, 5], $\lambda_1 = 267$ m μ , unchanged as to its position, the intensity order being similar to that for [N-cetyl- β -picolinium]X [1], i.e. Cl > Br.

For N-cetyl- γ -picolinium chloride and bromide (fig. 1b) the band assigned to the cation, $\lambda_1 = 257$ m μ , appears as a shoulder, the order of the absorption intensity being reversed, Br > Cl.

The intensity of the second maximum, $\lambda_2 = 223$ –229 m μ , assigned to the halogen, keeps the same [1] order I > Br > Cl, both for [N-cetyl- α -picolinium]X and the [N-cetyl- γ -picolinium]X.

The band λ_1 , assigned to the cation, for [N-cetyl- α -picolinium] I as well as for [N-cetyl- γ -picolinium]I is strongly shifted towards smaller wavelengths and is located at $\lambda_1 = 246$ m μ , while the absorption intensity is greatly increased. The same remark has been made for the N-cetyl- β -picolinium iodide [1] and we have considered it as the result of the interaction between quaternary ammonium iodide and acetonitrile. The different shape of electronic spectra in acetonitrile solution, of N-cetyl- α -picolinium respectively N-cetyl- γ -picolinium halides should be another argument as to the influence exerted

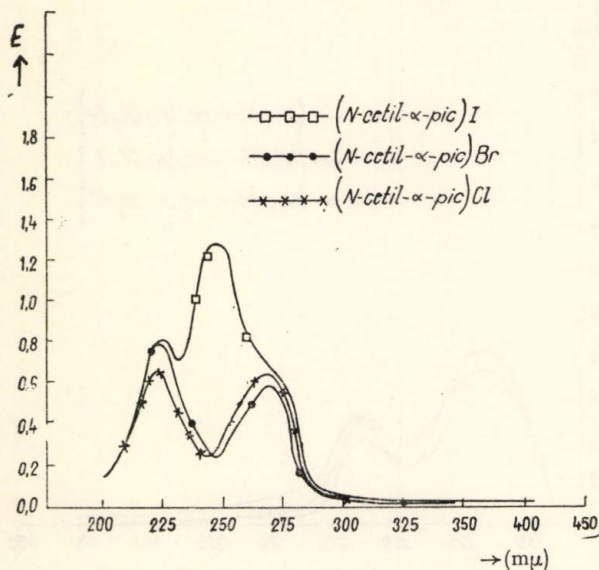


Fig. 1a. Electronic spectra of N-cetyl- α -picolinium halides in acetonitrile

by the location of the methyl radical in the organic cation on the properties of these substances.

We have then determined the UV absorption spectra of the compounds [N-cetyl- α -picolinium] [HgX₂Y] and [N-cetyl- γ -pocolinium] [HgX₂Y] in ethanol solution. Similar to N-cetyl- β -picolinium compounds [1], they show an absorption band, assigned to the cation, at $\lambda_1 = 267$ m μ for N-cetyl- α -picolinium compounds (fig. 2a, 2b) and at $\lambda_1 = 257$ m μ for N-cetyl- γ -picolinium compounds (fig. 4a, 4b) while in the domain of small wavelengths

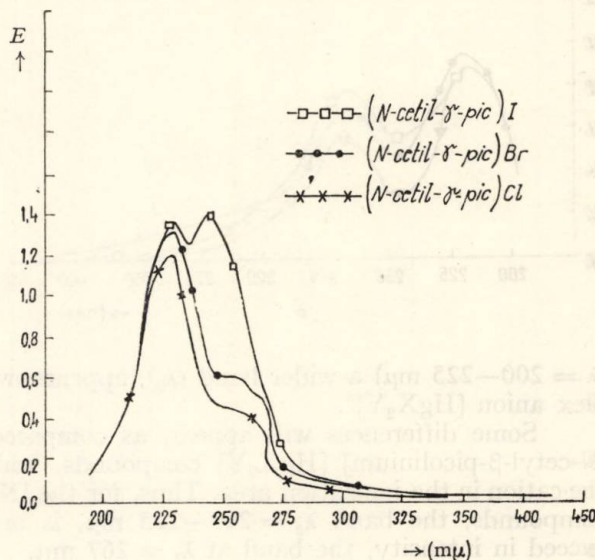


Fig. 1b. Electronic spectra of N-cetyl- γ -picolinium halides in acetonitrile.

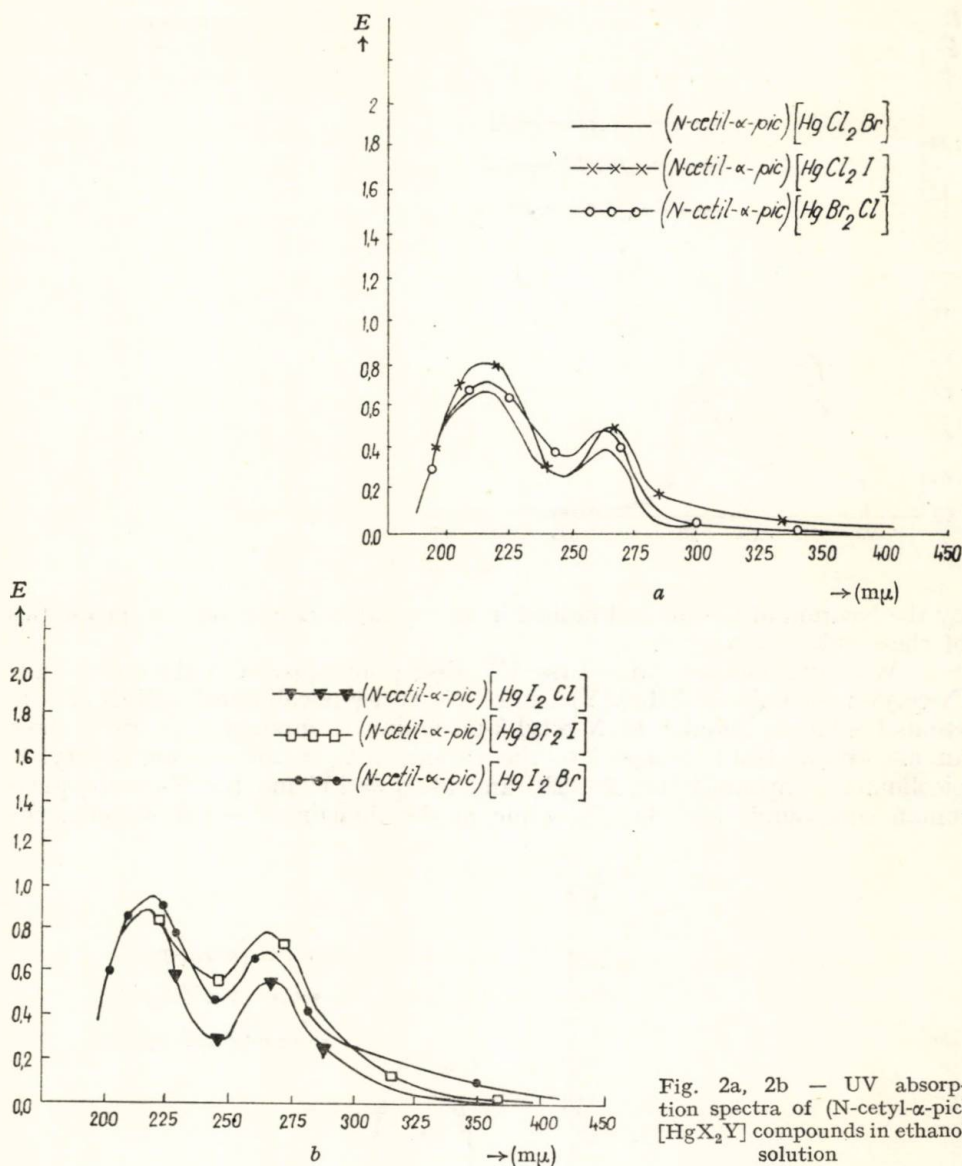


Fig. 2a, 2b — UV absorption spectra of (N-cetyl- α -pic) $[\text{HgX}_2\text{Y}]$ compounds in ethanol solution

($\lambda = 200\text{--}225 \text{ m}\mu$) a wider band (λ_2), appears, which is assigned to the complex anion $[\text{HgX}_2\text{Y}]^-$.

Some differences will appear, as compared to the ethanol spectra of $[\text{N-cetyl-}\beta\text{-picolinium}][\text{HgX}_2\text{Y}]$ compounds, which might be attributed to the cation in the ionization area. Thus, for the $[\text{N-cetyl-}\alpha\text{-picolinium}][\text{HgX}_2\text{Y}]$ compounds, the band $\lambda_2 = 200\text{--}225 \text{ m}\mu$, is broader and does not greatly exceed in intensity, the band at $\lambda_1 = 267 \text{ m}\mu$.

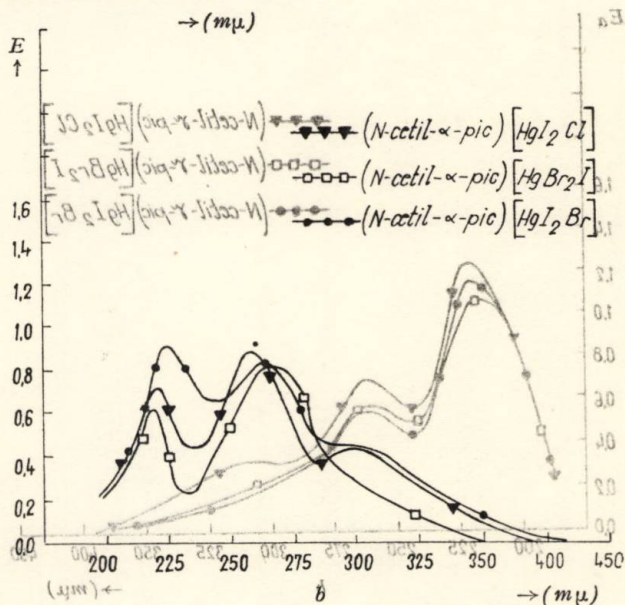
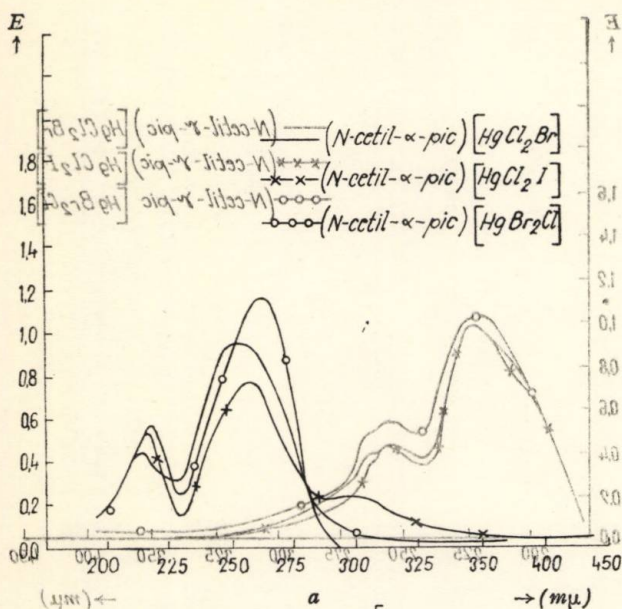


Fig. 3a, 3b — UV absorption spectra of (N-cetyl- α -pic) $[\text{HgX}_2\text{Y}]$ compounds in acetonitrile solution

Likewise the shoulder at $\lambda = 274 \text{ m}\mu$ met with, both in N-cetyl- β -picolinium halides and in [N-cetyl- β -picolinium] $[\text{HgX}_2\text{Y}]$ compounds, no longer appears. For [N-cetyl- γ -picolinium] $[\text{HgX}_2\text{Y}]$ compounds the intensity of absorption λ_2 is greater than for λ_1 (fig. 4a, 4b) and acquires a maximum for the compounds with two iodine atoms in the coordination area. For [N-cetyl- γ -

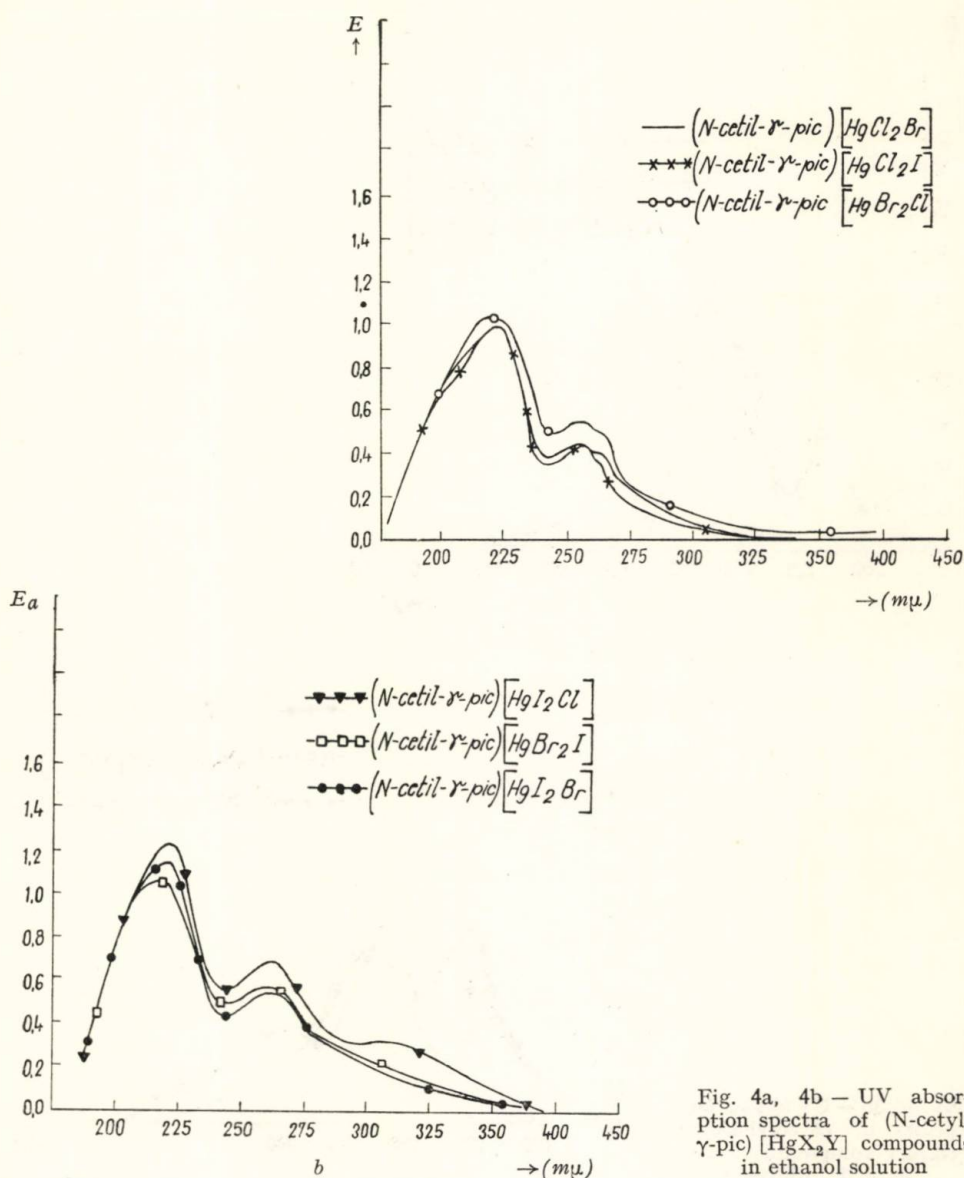


Fig. 4a, 4b — UV absorption spectra of (N-cetyl- γ -pic) $[\text{HgX}_2\text{Y}]$ compounds in ethanol solution

picolinium] $[\text{HgCl}_2\text{Y}]$ the shoulder at $\lambda = 274 m\mu$ was also found the [N-cetyl- β -picolinium] $[\text{HgX}_2\text{Y}]$ compounds.

The absorption spectra in acetonitrile (fig. 3a, 3b, 5a, 5b) show, all for [N-cetyl- α -picolinium] $[\text{HgX}_2\text{Y}]$ and N-cetyl- γ -picolinium] $[\text{HgX}_2\text{Y}]$ compounds, the same shift [1] of the absorption maximum, $\lambda_1 = 267 m\mu$, respectively $\lambda_1 = 257 m\mu$, towards smaller wavelengths as against to that

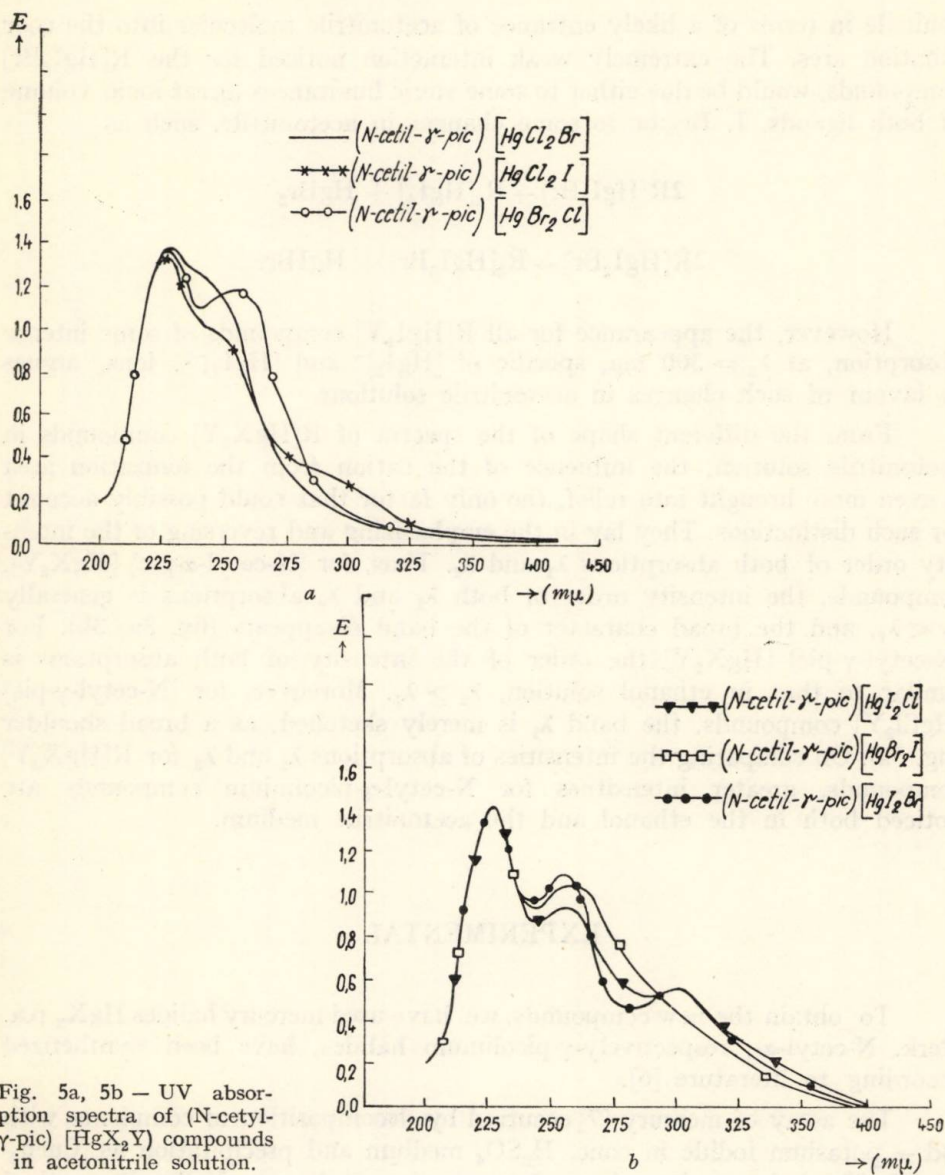
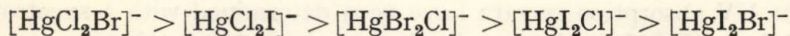


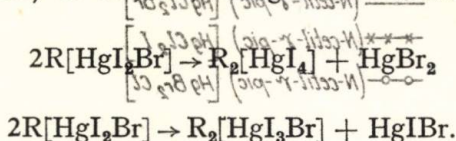
Fig. 5a, 5b — UV absorption spectra of (N-cetyl-γ-pic) [HgX₂Y] compounds in acetonitrile solution.

recorded in ethanol solution. This shift varies function of the anion's nature:



(the absorption maximum of the R[HgI₂Br] is actually not shifted) and pleads for certain interactions between mixed trihalogenomercurates (II) and ace-

tonitrile in terms of a likely entrance of acetonitrile molecules into the coordination ares. The extremely weak interaction noticed for the $R[HgI_2Br]$ compounds, would be due either to some steric hindrances (great ionic volume of both ligands, I, Br) or to some changes in acetonitrile, such as



However, the appearance for all $R[HgI_2Y]$ compounds of some intense absorption, at $\lambda_3 = 300 \text{ m}\mu$, specific of $[HgI_3]^-$ and $[HgI_4]^{2-}$ ions, argues in favour of such changes in acetonitrile solutions.

From the different shape of the spectra of $R[HgX_2Y]$ compounds in acetonitrile solution, the influence of the cation from the ionization area is even more brought into relief, the only factor that could possibly account for such distinctions. They lay in the emphasizing and reversing of the intensity order of both absorptions λ_1 and λ_2 . Thus, for [N-cetyl- α -pic] $[HgX_2Y]$ compounds, the intensity order of both λ_1 and λ_2 absorptions is generally $\lambda_2 < \lambda_1$, and the broad character of the band disappears (fig. 3a, 3b). For [N-cetyl- γ -pic] $[HgX_2Y]$ the order of the intensity of both absorptions is similar to that in ethanol solution, $\lambda_2 > \lambda_1$. Moreover, for [N-cetyl- γ -pic] $[HgCl_2Y]$ compounds, the band λ_1 is merely sketched, as a broad shoulder (fig. 5a). On comparing the intensities of absorptions λ_1 and λ_2 for $R[HgX_2Y]$ compounds, greater intensities for N-cetyl- γ -picolinium compounds are noticed both in the ethanol and the acetonitrile medium.

To obtain the new compounds, we have used mercury halides HgX_2 p.a. Merk. N-cetyl- α -, respectively- γ -picolinium halides, have been synthesized according to literature [6].

The assay of mercury [7] occurred by decomposition of complexes with iod — potassium iodide in conc. H_2SO_4 medium and precipitation as $[CuH_2]$ $[HgI_4]$. The halogens have been determined according to Volhard's method and they have been expressed by the number of halogen equivalents percent. The results are listed in table 2.

The UV absorption spectra have been determined with a spectrophotometre Unicam SP 800, in the wavelength range from 200 to 400 $m\mu$ and using ethanol and acetonitrile solutions of the respective combinations of approximate concentrations: $2.5 \cdot 10^{-4} M$.

TABLE 2

Analytical results

Compounds	Found			
	Hg	X	Hg	X
(N-cetyl- α -pic) [HgCl ₂ Br]	29.56	0.446	29.96	0.448
(N-cetyl- α -pic) [HgCl ₂ I]	27.87	0.419	27.99	0.418
(N-cetyl- α -pic) [HgBr ₂ Cl]	27.72	0.421	28.00	0.420
(N-cetyl- α -pic) [HgBr ₂ I]	24.51	0.373	24.90	0.372
(N-cetyl- α -pic) [HgI ₂ Cl]	24.89	0.372	24.79	0.371
(N-cetyl- α -pic) [HgI ₂ Br]	23.48	0.349	23.52	0.352
(N-cetyl- γ -pic) [HgCl ₂ Br]	29.55	0.450	29.96	0.448
(N-cetyl- γ -pic) [HgCl ₂ I]	27.78	0.416	27.99	0.418
(N-cetyl- γ -pic) [HgBr ₂ Cl]	27.63	0.419	28.00	0.420
(N-cetyl- γ -pic) [HgBr ₂ I]	24.56	0.370	24.90	0.372
(N-cetyl- γ -pic) [HgI ₂ Cl]	24.65	0.369	24.79	0.371
(N-cetyl- γ -pic) [HgI ₂ Br]	23.25	0.354	23.52	0.352

PREPARATION OF MIXED TRIHALOGENOMERCURATES (II) OF N-CETYL- α -RESPECTIVELY- γ -PICOLINIUM

All $R[HgX_2Y]$ compounds have been similarly prepared, of mercury (II) halide and N-cetyl-picolinium halide, with a halogen differing from that of the mercury salt, taken in the molecular ratio 1/1. The mercury halide HgX_2 has been dissolved in a minimum ethanol amount and the N-cetyl- α -picolinium or N-cetyl- γ -picolinium halide, dissolved in alcohol, has been added under continuous stirring. Subsequent to ice-cooling, the crystalline product separated by filtering off at low pressure, and has been dried at room temperature. The substances have been purified by recrystallization from alcohol. Table 2 gives the analytical data of the newly synthesized compounds.

BIBLIOGRAPHY

1. M. STAN and F. ZĂLARU, *Anal. Univ. Buc., Seria St. Nat. Chim.*, **XIX**, (2), 55 (1970).
2. STRAUMANIS și CIRULIS, *Z. Anorg. Chem.*, **234**, 17 (1937).
3. B. D. COLEMAN și R. M. FUESS, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5472 (1955).
4. M. STAN și R. ZEILINGHER, *Z. Anorg. Chem.*, **340**, 86 (1965).
5. E. KLINGSBERG, Editor *Pyridine and its Derivatives*, Part. 2, Interscience Publishers, Inc., New York 1961, p. 32
6. E. ANGELESCU, A. NICOLESCU și EM. BĂRBULESCU: *Studii și Cercet. chim., Acad. R.P.R.*, **IX**, 357 (1961).
7. D. PIRTEA și I. ALBESCU: *Stud. și Cercet. chim., Acad. R.P.R.*, **VII**, 137 (1959).

LE COMPORTEMENT ET LA CARACTERISATION CHROMATOGRAPHIQUE DE QUELQUES THIOAMIDES PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE.

DÉRIVÉS DE LA THIOURÉE ET THIOACÉTAMIDE, THIOBENZOMORPHOLIDES, THIOBENZOPYRÉRIDIDES I.

F. CORNEA, C. FULEA, T. CONSTANTINESCU

Les auteurs présentent les résultats obtenus dans l'étude du comportement chromatographique de la thiourée, tioacétamide, thiobenzamide et leurs dérivés, ainsi que le comportement de quelques thiobenzopyrédides et thiobenzomorpholides, en utilisant comme méthode la chromatographie sur couche mince.

On a déterminé les conditions expérimentales nécessaires pour la séparation de ces composés et leurs valeurs R_f .

Les résultats fournissent des informations pratiques appropriées pour les recherches analytiques dans le domaine de ces composés et mettent en évidence l'effet de certains radicaux ou groupements fonctionnels présents dans la molécule, sur le comportement chromatographique des thioamides étudiées.

Du fait que la chromatographie sur couche mince est utilisée avec succès, grâce aux avantages présentés, dans les déterminations de la pureté des substances, leur identification et séparation nous avons effectué une étude concernant le comportement chromatographique de quelques composés organiques sulfurés, qui contiennent dans la molécule le groupement fonctionnel thioamidiques, en utilisant comme méthode de recherche la chromatographie sur couche mince.

Les indications de littérature, concernant l'application des méthodes chromatographiques pour les amides et quelques composés organiques avec soufre, mettent en évidence l'utilisation de la méthode chromatographique sur papier. (1—5)

Les thioamides sont des substances qui présentent des intéressantes propriétés physiques et chimiques; par conséquence, elles trouvent de nombreuses applications et en outre, elles possèdent une activité physiologique (quelques-unes étant utilisées comme médicaments) et la détermination de leur pureté, présente une grande importance.

La pureté peut être établie très facilement à l'aide de la chromatographie sur couche mince.

Les corrélations qu'on peut faire entre le comportement chromatographique et la structure des thioamides étudiés, présentent aussi un intérêt particulier.

Par chromatographie sur couche mince, on peut aussi suivre le déroulement de certaines réactions chimiques dans lesquelles les thioamides peuvent jouer le rôle de substrat, d'intermédiaire, ou de produit final.

Dans la présente note on donne les résultats obtenus dans l'étude du comportement chromatographique de 30 composés organiques avec soufre, contenant le groupement thioamidique dans leur molécules, en utilisant comme méthode la chromatographie sur couche mince.

A part la détermination de la pureté et la séparation de ces composés, quand ils se trouvent en mélange avec d'autres substances, nous avons suivi aussi l'influence exercée par la substitution sur l'atome d'azote et l'influence déterminée par la nature du radical lié au groupement fonctionnel sur le comportement chromatographique.

Les composés étudiés ont été groupés d'après leurs ressemblances structurales en trois groupes, notés A, B et C.

On a établi les mélanges de solvants à l'aide desquels nous avons obtenu de bonnes séparations, en utilisant comme adsorbant l'oxyde d'aluminium G inactif.

Pour la révélation nous avons utilisé différentes méthodes (Tabl. 1,2,3).

Dans la présente note, ainsi comme d'habitude, le comportement chromatographique a été argumenté par les valeurs R_f . Nous soulignons que cette modalité nous a servi seulement pour obtenir les informations nécessaires à l'étude. Nous n'avons pas suivi la caractérisation des composés par leurs valeurs absolues, mais seulement par des valeurs relatives, la disposition d'un composé, en rapport de l'autre, dans les trois groupes de substances sur la carte chromatographique.

A. Le premier groupe de substances a été formé par la thiourée et les dérivés suivants: N-phénylthiourée II; N,N'-diphénylthiourée III; N,N'-o-ditolylethiourée IV; N,N'-m-ditolylethiourée V; N,N'-p-ditolylethiourée VI; thiosémicarbazide VII; phenylethiosémicarbazide VIII et la bithiourée IX (Tabl. 1).

Le mélange de solvants utilisés comme phase mobile (S_1) avec lequel nous avons obtenu de bonnes séparations pour les substances du groupe A a été formé par: éther de pétrole, toluène, acétone (40:30:30 v/v/v) en utilisant la technique de la chromatographie sur couche mince, monodimensionnelle ascendente.

On a déterminé la valeur R_f des composés mentionnés en travaillant dans les conditions indiquées et les résultats obtenus sont illustrés par la fig. 1.

Pour la révélation des substances du groupe A, on a utilisé l'examen en lumière UV et après la vapeur d'iode; le réactif Dragendorff et l'acide phosphomolibdénique.

Dans le tableau 1 sont indiqués les résultats obtenus après la détection, les substances étant disposées dans l'ordre croissant des valeurs R_f , 100.

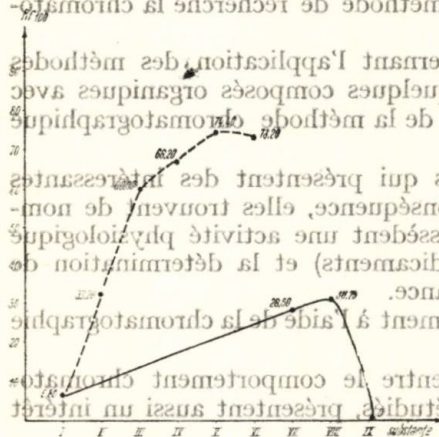
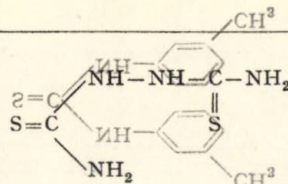
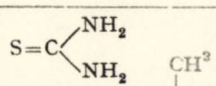
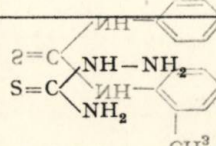
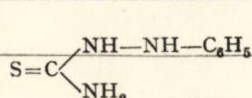
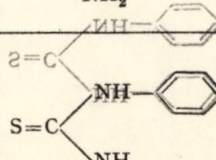


Fig. 1. La variation de la valeur R_f , 100 avec la nature du substituant et le nombre des atomes d'hydrogène substitués, dans la molécule de la thiourée.

TABLEAU 1

Les valeurs $R_f \cdot 100$ et le comportement des substances du groupe a la detection										
Nr. crt.	La formule de la substance	Numérotation en texte	La valeur $R_f \cdot 100$	La couleur initiale	Le comportement à la detection					
					Fluorescence en UV			Vapeur d'iode	Reactif Dragendorff	Acide phosphomolibdénique
					2540 Å	3600 Å	2540 3600 Å			
1		IX	23,50	incoloré	violet	violet brun	violet	brun	"	bleu-vert
2		I	6,80	"	"	"	"	"	rouge	"
3		IA VII	28,50	rose claire	"	"	"	brun 24 h mov	rouge rouge décoloré	"
4		VIII	30,25	jaune décoloré	"	"	"	brun 24 h brun stable	rouge marron	"
5		III II	33,20	incoloré	"	"	"	brun	rouge cendre	"

6		III	60,30	incolore "	violet "	violet brun "	violet "	brun "	rouge cendré "	bleu vert "
7		IV	66,70	"	"	"	"	"	"	"
8		V	74,40	"	"	"	"	"	"	"
9		VI	73,20	jaune	"	"	"	"	"	"

Les données indiquées dans le tableau 1 montrent que le poids moléculaire n'influence pas en sens négatif les valeurs $R_f \cdot 100$, qui correspondent aux composés étudiés, d'autres étant les facteurs qui conditionnent cette valeur, aspect qui sera détaillé de suite.

Ainsi que l'on observe sur la figure 1 et le tableau 1, l'introduction d'un ou de deux radicaux phényle, ou phényle substitué dans la molécule de la thiourée, apporte une augmentation appréciable de la valeur $R_f R$.

En considérant les substances I, II, et III, l'effet exercé par le nombre de radicaux phényles introduits dans la molécule de la thiourée, est évident. Ainsi, on constate une croissance presque linéaire de cette valeur, quand on passe de I à II et respectivement à III (le dérivé II monosubstitué étant placé entre le composé monosubstitué et le dérivé disubstitué symétrique III).

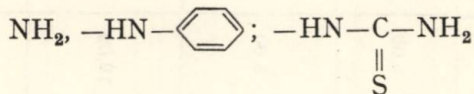
Cette constatation suggérerait le fait que, dans le processus d'adsorption sur le support, les groupements $-NH_2$ présents dans la molécule de la thiourée, jouent un rôle important.

Il existe la possibilité de la diminution du caractère d'accepteur d'hydrogène de l'atome d'azote, qui peut-être une conséquence de la conjugaison entre les électrons p de l'atome d'azote et les électrons π du noyau benzénique.

Si on compare la substance III avec les substances IV, V et VI, on observe que la présence d'un radical méthyle sur le noyau benzénique, apporte une nouvelle augmentation de la valeur R_f , l'isomère méta ayant la valeur R_f la plus grande et l'isomère ortho, la valeur R_f la plus petite.

En ce qui concerne la fixation sur le support, à l'exception des effets électroniques, un rôle appréciable revient aux effets stériques; dans ce cas, ces effets ont probablement une contribution importante.

D'autre part, en comparant la valeur R_f obtenue pour les composées I, VII, VIII et IX, on remarque l'influence exercée par la substitution d'un atome d'hydrogène du groupement NH_2 , par des groupements plus polaires:



Probablement, en ces cas, le facteur stérique et la solubilité dans la phase mobile, jouent un rôle important.

B. La deuxième groupe de substances a été formé par: thioacétamide X, thiobenzamide XI, phényletioacétamide XII, o-tolyletioacétamide XIII, 2,5-diméthylethioacétamide XIV, diphényletioacétamide XV et β -tetraliletioacétamide (Tableau 2)

On a étudié en même temps quelques amides, par exemple: l'acétamide X', la benzamide XI' et la phénylacétamide XII', pour mettre en évidence de cette manière, l'effet apporté par la substitution de l'atome d'oxygène avec le soufre et aussi, pour déterminer les conditions expérimentales dans lesquelles les amides et les thioamides de ce type, peuvent-être séparés et identifiées, quand ils sont en mélange.

Comme adsorbant on a utilisé aussi l'oxide d'aluminium G inactivé, et comme phase mobile (S_2) un mélange formé de mêmes solvants que nous

avons indiquées pour le groupe A de substances, mais, cette fois, pris en autres proportions (éther de pétrole, toluène, acétone (50: 30: 20; v/v/v)).

On a déterminé aussi la valeur R_f des substances mentionnées et les résultats sont représentés dans la figure 2.

Dans le tableau 2 sont indiqués les résultats obtenus par les méthodes de révélation utilisées pour les composés du groupe B et ceux-ci sont rangés dans l'ordre croissant des valeurs R_f .

La figure 2 nous donne la possibilité d'observer avec facilité la différence qui existe entre les amides et les thioamides, en ce qui concerne le comportement chromatographique, à cause de la basicité différente, conséquence de la substitution de l'atome d'oxygène avec le soufre.

L'effet exercé par les radicaux phényles et méthyles sur la distribution électronique dans le groupement fonctionnel thioamidique et amidique, est aussi très clair.

En considérant les amides X' et XI' et les thioamides X et XI, on observe que la substitution du radical phényle par le radical méthyle, apporte une augmentation de la valeur R_f . Si on fait la différence entre les valeurs R_f pour les deux composés mentionnés, on constate que, lorsque le radical phényle est lié au groupement thioamidique, il exerce un effet beaucoup plus grand dans le sens d'augmentation de la valeur R_f ,

que lorsqu'il est lié au groupement amidique (cet aspect se fait distingué par la différence entre R_f X' et R_f XI' et respectivement entre R_f X et R_f XII).

Comparons maintenant la différence entre les valeurs R_f des composés X et X', avec la différence entre XI et XI'. On observe que celles-ci ne sont pas les mêmes; l'influence de la nature du radical sur le groupement fonctionnel est évidente.

En ce qui concerne l'influence du radical benzyle, ainsi qu'il est illustré par la fig. 2, indifféremment s'il est lié au groupement amidique ou thioamidique, il apporte une faible diminution de la valeur R_f .

Il est possible aussi, dans le processus d'absorption de ces substances sur le support, le facteur stérique joue aussi son rôle bien déterminé.

C. Le troisième groupe de substances a été formé par: thioacétomorpholide XVII, phénylthioacétomorpholide XVIII, thiobenzomorpholide XIX, *o*-hydroxithiobenzomorpholide, XX, *p*-methoxithiobenzomorpholide XXI, *p*-N-acétylthiobenzomorpholide XXII, phénylthioacétopypéridide, XXIII, thiobenzopypéridide XXIV, *o*-hydroxithiobenzopypéridide XXV, *p*-méthoxithiobenzopypéridide XXVI, *p*-N-acétylthiobenzopypéridide XXVII et *p*-nitrothiobenzopypéridide XXIII, *m*-nitrothiobenzopypéridide XXIX et *p*-chlorethiobenzopypéridides XXX (tabl. 3).

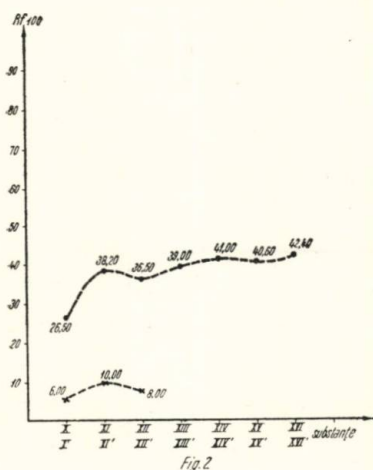


Fig. 2. La variation de la valeur $R_f \cdot 100$ pour quelques amide et thioamides

— — — — thioamides
x — — — — amides

On a travaillé dans les mêmes conditions que pour la groupe B (l'adsorbant et la phase mobile) et on a déterminé la valeur R_f des composés mentionnés dans le groupe C; les résultats sont représentés dans la figure 3.

Dans le tableau 3 sont indiqués les résultats obtenus par les méthodes utilisées pour la détection et les substances sont rangées dans l'ordre croissant de la valeur R_f .

En comparant les valeurs R_f obtenues pour les substances XI (tableau 2) et XIX, XXIV (tableau 3) on observe que la substitution de l'atome d'azote thioamidique apporte une augmentation appréciable de la valeur R_f , l'ordre croissant étant R_f — thiobenzamide, R_f — thiobenzomorpholide et R_f — thiobenzopyridide.

La différence en ce qui concerne le comportement chromatographique entre les thiobenzomorpholides et les thiobenzopyridides est évidente et généralement, l'introduction de l'atome d'azote thioamidique dans le cycle morpholinique ou pypéridinique, apporte une considérable augmentation de la valeur R_f .

La différence entre les valeur R_f des thiobenzomorpholides et des thiobenzopyridides correspondants, est approximativement 18 unités $R_f \cdot 100$ (on peut comparer XVIII à XXIII; XIX à XXIV; XX à XXV; XXI à XXVI et XXII à XXVII (tableau 3).

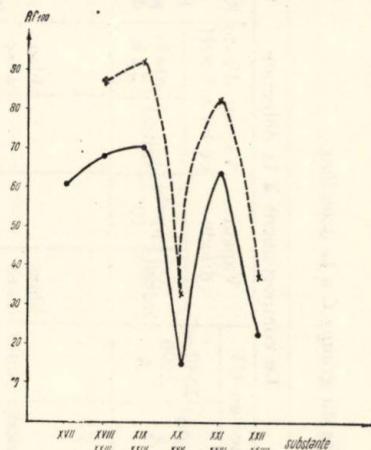


Fig. 3. La variation de la valeur $R_f \cdot 100$ pour quelques thiobenzomorpholides et thiobenzopyridides

— — — — thiobenzomorpholides
- - - - - thiobenzopyridides

Les groupements $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ et $-\text{OH}$, liés au

noyau benzénique, qui existe dans la molécule du thiobenzopyridide ou thiobenzomorpholide, apportent généralement une diminution de la valeur R_f , par comparaison avec les substances correspondantes, qui ne possèdent pas ces groupements, (probablement à cause de la nature de ces groupements, qui sont capables de former des liaisons d'hydrogène).

Le groupement $-\text{OH}$, qui peut fonctionner soit comme accepteur,

soit comme donneur d'hydrogène, ainsi que le groupement $-\text{HN}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$, apportent une diminution appréciable de la valeur R_f (fig. 3).

Par exemple, en comparant les valeurs $R_f \cdot 100$ pour les substances XIX et XX, et après pour XXIV et XXV, on observe que la présence du groupement $-\text{OH}$ apporte une diminution de la valeur R_f d'approximativement 56 unités.

Le fait qu'après plusieurs déterminations expérimentales on est arrivé à la conclusion que, pour les groupes de substances A,B,C, étudiées, nous avons obtenu les meilleurs résultats, en utilisant comme adsorbant l'oxyde d'aluminium inactivé, est un argument pour ce que nous avons préalablement discuté.

Pour les amides et des thioamides, le contenu en eau du support influence les résultats, à cause des possibilités présentées par ces composés de former des liaisons d'hydrogène.

En ce qui concerne la détection, on observe une nette différence entre les amides et les thioamides, qui peut-être expliquée par la distribution de la densité électronique, différente dans les deux groupements fonctionnels amidiques et thioamidiques, comme une conséquence de la différence de la polarité et de la polarisabilité des liaisons $C=O$ et $C=S$ et de l'effet -E de ces groupements.

La présence de l'atome d'oxygène et de l'atome de soufre et la structure électronique différente, conditionnée aussi par la nature du radical présent dans la molécule, déterminent les propriétés différentes de ces deux types de composés (amides et thioamides) et dans ce cas, présente intérêt, surtout, la formation des complexes moléculaires avec l'iode et le caractère réducteur.

En considérant le comportement des thioacétamide X et de acétamide X', à la révélation par vapeur d'iode, on constate des différences et tous ces aspects, liés aux procédés de révélation et les réactions qui ont lieu, nécessitent une étude séparée, détaillée, d'un cas à l'autre.

Les recherches effectuées, ont montré que, par les méthodes de révélation que nous avons utilisées et les valeurs R_f différentes, on peut identifier ces deux types de composés — des amides et des thioamides — en présence l'un de l'autre.

En tenant compte des résultats expérimentaux obtenus (tableau 1,2,3) on peut caractériser du point de vue chromatographique les substances étudiées, en faisant appel aux facteurs structuraux qui influencent la fixation plus ou moins forte du thioamide sur le support inactivé et la possibilité de détecter, assez facilement, ces composés, par les méthodes indiquées.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les substances mentionnées (tableau 1,2,3) qui ont été étudiées du point de vue du comportement chromatographique, sauf la thiourée, thioacétamide thiosémicarbazide et acétamide, ont été synthétisées par nous, en utilisant les méthodes indiquées dans la littérature de spécialité. (6—13).

La technique employée — la chromatographie monodimensionnelle ascendante sans équilibration préalable des plaques (la migration effectuée sur 10 cm).

Les plaques chromatographiques de verre ont eu les dimensions de 9×12 cm; le support — l'oxyde d'aluminium G Merk- a été étendu en couche mince ($\sim 250\mu$) en suspension aqueuse. Les plaques ont été séchées à la température ambiante, ~ 24 h.

Les phases mobiles. Les solvants utilisées, pour obtenir les mélanges développeurs notés S_1 et S_2 ont été: éther de pétrole (30–60°C) p.a. Reactivul

toluène p.a. Reactivul

acétone p.a. Reactivul

La détection a été réalisée par les méthodes suivantes:

— l'examen en lumière UV a $\lambda = 2540 \text{ \AA}$ et $\lambda = 3600 \text{ \AA}$ séparé et simultané à ces longueurs d'onde (avec un appareil FLUOTEST — R.F.G.)

— l'exposition au vapeur d'iode

— l'exposition au vapeur d'iode et après, la pulvérisation avec une solution 5% de la phénothiazine (FTA) en éthanol absolu

— la pulvérisation avec réactif Dragendorff (tétraiodobismutat de potassium).

— la pulvérisation avec une solution 3,5% d'acide phosphomolibdénique „Sprühreagent“ „Merk (réactif pour la chromatographie) et chauffage ultérieur à 110°C, et $\sim 15'$.

A l'exception de l'examen en lumière UV, le comportement à la détection, par les méthodes indiquées, a été suivi immédiatement et en temps, ainsi comme a été indiqué dans les tableaux 1–3.

2—VI—1971

Laboratoire de Chimie Organique
Faculté de Chimie

BIBLIOGRAPHIE

1. C. L. STREETER et W. N. FISHBEIN: J. Chromatog. 32, 424 (1968)
2. R. STEPHAN et J. G. ERDMAN: Nature 203 (4946) 749 (1964)
3. S. VANDENBRANDEN et C. MOUSSEBOIS: J. Chromatog. 37, 364 (1968)
4. P. R. BROWN et J. O. EDWARDS: J. Chromatog. 38, 543 (1968)
5. C. DI BELLO et E. CELO: J. Chromatog. 31, 77 (1967)
6. E. TAYLOR et J. ZOLTSEWICH: J. Amer. Chem. Soc. 49, 2903 (1960)
7. M. L. MEDARD: Bull. Soc. Chim. France 3, 1343 (1936)
8. G. VASILIU et E. COHN: Analele Univ. Buc. Seria St. Naturii 41, 137 (1963)
9. M. FREUND et S. WISCHEWIANSKI: Ber. 26, 2877 (1893)
10. K. A. JENSEN et C. PEDERSEN: Acta Chem. Scand. 15, 1087 (1961)
11. R. GUÉPET, P. PIGANIOL, A. CARAYON-GENTIL et P. CHABRIER Bull. Soc. Chim. France 1965, 224
12. A. LAWSON et G. E. SEARLE: J. Chem. Soc. 1957, 1556
13. A. CARAYON-GENTIL, M. MINOT et P. CHABRIER: Bull. Soc. Chim. France 1964, 1420.

IV. DIFFERENTIAL CRYOSCOPY IN TERNARY SYSTEMS, SYSTEM $\text{Cl}(\text{Li}-\text{Cs}) + \text{H}_2\text{O}$ AND ASSOCIATED BINARIES

RODICA VÎLCU and FLORICA IRINEI

The cryometric depressions determined of the $\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CsCl} + \text{H}_2\text{O}$ binary solutions as well as the $\text{LiCl} + \text{CsCl} + \text{H}_2\text{O}$ ternary solution, at several concentrations, up to the 3 molality, through a process of rigorous differential cryometry. From the experimental data, the activity coefficients were deduced of the dissolved electrolytes in the binary systems, as well as the global and individual activity coefficients in the ternary systems. The deviation from additivity of the global activity coefficients of the two ternary system electrolytes in regard to the activity coefficients of the binary systems, materialized into deviation functions, the values of which, higher than those of other salt pairs, studied before, were attributed to specific effects of the system under study.

By means of the deviation functions, the excess free enthalpies of the ternary system were computed, at the freezing point of the solutions, as well as the Harned coefficients of the system.

INTRODUCTION

The cryometric study, of some alkali halides¹ and alkali nitrates² of ternary systems, pointed out some peculiarities of their thermodynamical behaviour in regard to the associated binaires, due to changes occurring in the ionic and ion-solvent interactions, when passing from the binary systems to the ternary formed by then. The deviation of thermodynamical activity coefficients, of the electrolytes dissolved in the ternary, from the additive value of the activity coefficients of the associated binary electrolytes, is quantitatively expressed by a deviation function δ_1 , such as

$$\log \delta_1 = m_1 \log \gamma_1 + m_2 \log \gamma_2 - m \log \gamma_{12} \quad (1)$$
$$m = m_1 + m_2$$

The modification of the ion-solvent interactions, in the ternary system in regard to those occurring in the associated binaires, is similarly expressed in regard to the solvent proper quantities and is described by another deviation function δ_0 ;

$$\log \delta_0 = m_1 \log \gamma_0 + m_2 \log \gamma_{02} - m \log \gamma_{012} \quad (2)$$

Equation (1) contains the γ_1 and γ_2 thermodynamical activity coefficients of the electrolytes dissolved in the binary systems as well as that the γ_{12}

of the electrolytes in the ternary system. Deviation δ_0 is similarly defined by the same quantities, but characteristic this time of the solution solvent.

The activity coefficients are computed with equations of the Lewis type

$$\log \gamma_1 = \frac{1}{2,303} \int_0^m j_i \, d \ln m - \frac{j_i}{2,303} + \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{v} \int_0^{v(m)} \frac{v_i}{m_i} \, dv \quad f3)$$

Index i designates the nature of the dissolved electrolytes ($i = 1$ or 2 for the two electrolytes in the binary systems, and 12 for the electrolytes present in the ternary system).

v_i designates the measured cryometric depression and j_i the deviation factor whose value depends on the non ideality of the system.

In this case, $\text{Cl}(\text{Li} + \text{Cs}) + \text{H}_2\text{O}$, deviation logarithm δ_1 , deduced from cryometric data acquires much higher values than those obtained, by the same method, for other systems, such as: $\text{Cl}(\text{Na}-\text{K}) + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}(\text{Li}-\text{K}) + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Br}(\text{Na}-\text{K}) + \text{H}_2\text{O}$.

The immediate explanation of this behaviour of the $\text{Cl}(\text{Li}-\text{Cs}) + \text{H}_2\text{O}$ system results from the proper nature of the associated salts in the aqueous solution; in their constitution, there are the ions Li^+ and Cs^+ , placed at the extreme positions in the alkali metal group, and possessed of different characteristic. A more thorough analysis of the causes determining greater deviations of values γ_{12} from de additivity of the γ_1 and γ_2 activity coefficients in the system under study in regard to the above mentioned systems, will be given in this paper after presenting the experimental data.

EXPERIMENTAL RESULTS

Binary solutions, of various concentrations, represented by systems $\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CsCl} + \text{H}_2\text{O}$, as well as the corresponding equimolal ternaries $\text{Cl}(\text{Li}-\text{Cs}) + \text{H}_2\text{O}$, were studied by cryometry, by a differential device thanks to which the direct determination of the cryometric depression can be obtained with an accuracy of a tenth of a thousandth degree³. The determinations were extended up to the limit of solubility of the salts in water at the freezing points of the solutions, with the object of obtaining the highest possible concentrations, in view of a quantitative study of the ionic interaction phenomenon in the ternary solution.

The $\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$ system was studied from the most tenuous dilutions until the 1.1 m concentration by Scatchard and Prentiss⁴ and is continued in this paper up to the 3 m concentration.

The results of the measurements are given in the 2-nd column of table 1 for various molalities m .

Besides the osmotic coefficient Φ , are to be found, in the other columns, the activity coefficients at the freezing point γ_1^f and at standard conditions γ_1 , as well as the necessary data for estimating the value of equation f3). The quantities, marked by index zero, considered in our calculations as reference values, were given by Scatchard and Prentiss⁴ and belong to concentration

TABLE 1

LiCl-H₂O

m	v	j	Φ	$\log a_0'$	$\int_m^{m_0} \frac{j}{m} dm$	$\int_{v(m_0)}^{v(m)} \frac{v}{m} dv$	$\log \gamma'$	γ'	γ_{298}	$\gamma_{298}^{\text{Lit}^8}$
1.5000	6.0665	-0.0866	1.0866	-0.0255	-0.0197	8.8480	-0.0672	0.8567		
1.6000	6.5450	-0.1008	1.1008	-0.0276	-0.0257	10.8334	-0.0581	0.8747		
1.8000	7.5752	-0.1225	1.1325	-0.0320	-0.0394	15.1083	-0.0379	0.9163		
2.0000	8.5932	-0.1502	1.1562	-0.0363	-0.0546	19.5374	-0.0205	0.9540	0.939	0.931
2.5000	11.8020	-0.263	1.2680	-0.0496	-0.1009	21.2033	+0.0494	1.1210	1.040	1.043
3.0000	14.9302	-0.337	1.3370	-0.0628	-0.1557	47.6155	+0.1094	1.2870	1.167	1.174

$$m_0 = 1.0000$$

$$v_0 = 3.7981$$

$$j_0 = -0.0210$$

$$\log \gamma_0 = -0.1053$$

molal 1. In the last column, are to be found the values of standard activity coefficients as given by the literature, and serving as comparison data when deducing $\gamma_{298,16}$ from the experimental γ'_2 , with the help of the thermochemical data recorded in table 2.

TABLE 2

m	L_2	j_2
2.0000	744	11.35
2.5000	885	13.25
3.0000	1004	14.35

An excellent quite good concordance will be found between the values of the LiCl coefficients of standard activity as obtained by us and the values to be found in the literature. The variation of the standard activity coefficients of LiCl in aqueous solution is given, as a function of the salt concentration, in figure 1.

The graphical representation brings into relief the continuous variation of the LiCl activity coefficients, in the 1–3 molal concentration domain, justified by the characteristic of the diagram of the LiCl solubility in water. Studying the solubility diagram of the LiCl in water, Moran⁵ showed that in the LiCl solution of 0 to 25% LiCl in weight in regard to water, LiCl appears only in the form of a monohydrate at the temperature of the solution-solid equilibrium. The curve in figure 1 presents a minimum corresponding to a lower concentration than the minima recorded in the case of the other alkali halides we have studied^{1,2,3}. The explanation of this phenomenon is based on certain Eigen and Wicke⁶ considerations, according to which the Li^+ ion possess a much higher solvation number than the other cations of the alkali metals.

Sistem $\text{CsCl} + \text{H}_2\text{O}$. Table 3 gives the own date of the CsCl system. We point out the low values of the activity coefficients of CsCl in an aqueous solution in comparison with those of the LiCl of the previously presented system.

The activity coefficients of the CsCl in aqueous solutions are only to be found in the specialised literature for concentrations whose molality is not higher than 0.3. In our measurements, we determined the cryometric depressions of solutions with concentrations comprised in the 0.3–3 molal domain. The thermochemical data, specific to this system on limited to a few values, available in the 2m–3m concentration field⁷. For these concentrations, the values of the CsCl activity coefficients, calculated again for the standard conditions agree well with the values given by other researchers⁸. In opposition to the $\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$ binary mixture, in the case of solutions $\text{CsCl} + \text{H}_2\text{O}$ appears a diminution of the activity coefficients, as a function of the temperature lowering.

System $\text{Cl}(\text{Li}-\text{Cs}) + \text{H}_2\text{O}$ – The experimental results obtained for the $\text{Cl}(\text{Li}-\text{Cs}) + \text{H}_2\text{O}$ system and the quantities derived from these data, are inscribed in table 4. γ designates in this case the global activity coefficients of electrolytes $\text{LiCl} + \text{CsCl}$ present in the ternary.

Table 5 gives the deviation functions δ_0 and δ_1 . The value of function $\log \delta_0$ has generally a small weight than the value of function $\log \delta_1$, which frequently allows for omitting it. However, in the case of the ternary under study, high enough values are obtained for the $\log \delta_0$ function, so we have to take this quantity into consideration.

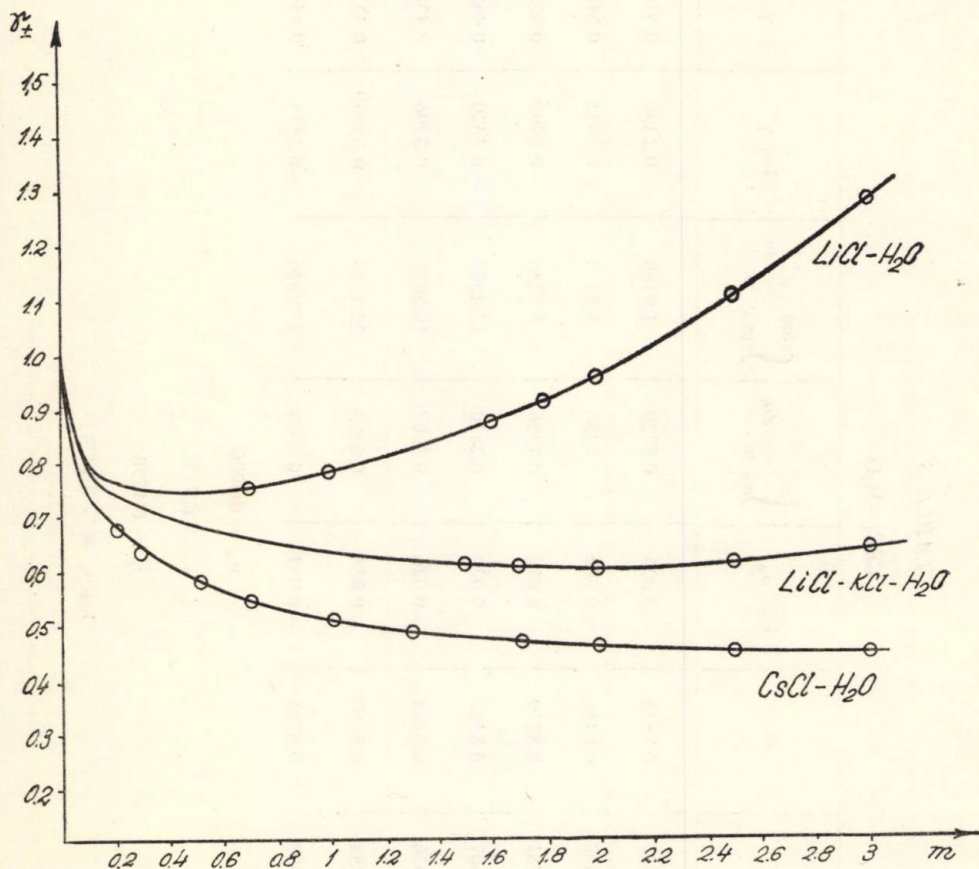


Fig. 1. The variation of the activity coefficients with concentrations

Beside deviations δ_0 and δ_1 , expressed in a logarithmic form, table 5 gives: the excess free enthalpies, the Harned coefficients and the individual activity coefficients of each electrolyte the mixture. Most of the quantities marked by the prime index refer to the experimental freezing points.

The estimation of the excess free enthalpy was directly deduced from the δ_1 deviation, by means of a equation established in a precious work:

$$G^E = 2,303 RT \log \delta_1 \quad (4)$$

TABLE 3

CSCl-H₂O

m	v	j	$\varnothing$	$\log a_0$	$\int_{m_0}^m \frac{j}{m} dm$	$\int_{v(m_0)}^{v(m)} \frac{v}{m} dv$	$\log \gamma'$	γ'	$\gamma'_{\text{din } \gamma'_{298} \text{ Lit}^8}$
0.5000	1.5743	0.1527	0.8473	-0.006	0.0729	1.9169	-0.2396	0.576	0.501
0.7000	2.1975	0.1552	0.8448	-0.009	0.1256	3.8762	-0.2633	0.545	
1.0000	3.0540	0.1781	0.8219	-0.012	0.1856	6.5285	-0.2990	0.502	
1.7000	5.3020	0.1607	0.8393	-0.022	0.2810	13.4667	-0.3320	0.465	
2.0000	6.2905	0.1536	0.8464	-0.026	0.3067	16.5627	-0.3396	0.458	
2.5000	8.1375	0.1241	0.8759	-0.034	0.3393	22.4733	0.33980	0.457	0.451
3.0000	9.8023	0.1207	0.8793	-0.041	0.3608	27.9026	-0.3474	0.449	

$$n_0 = 0.3000$$

$$v_0 = 0.9752$$

$$j_0 = 0.1270$$

$$\log \gamma_0 = -0.1970$$

TABLE 4

LiCl-CsCl-H₂O

m	v	j	$\log a_0$	$\int_{m_0}^m \frac{j}{m} dm$	$\int_{v(m_0)}^{v(m)} \frac{v}{m} dv$	$\log \gamma'$	γ'
1.5000	6.4170	-0.1530	-0.0270	0.4347	6.8213	-0.2062	0.622
1.7000	7.0784	-0.1193	-0.0298	0.4177	9.3241	-0.2133	0.612
2.0000	7.9384	-0.0670	-0.0334	0.3898	11.0250	-0.2290	0.590
2.5000	10.1370	-0.0890	-0.0426	0.3854	13.0324	-0.2126	0.613
3.0000	12.2203	-0.0950	-0.0515	0.3889	15.7642	-0.2023	0.628

$$m_0 = 0.1000$$

$$j_0 = 0.0723$$

$$a_0 = 0.3451$$

$$\log \gamma_0 = -0.1156$$

TABLE 5

m	$\log \delta_0$	$\log \delta_1$	(G ^E)' cal/mol.	G ^E Lit ⁷	α'_{12} CsCl	α_{12}	α_{21} LiCl	α_{21}	γ' LiCl	γ LiCl	γ' CsCl	γ CsCl
1.5000		0.0160										
1.7000	+0.0061	0.0374										
2.0000	+0.0046	0.0990	-119.90	-119	-0.0177	-0.015	0.116	0.1104	0.739	0.722	0.477	0.513
2.5000	+0.0020	0.1690	-202.63	-200	-0.0140	-0.012	0.121	0.1244	0.790	0.729	0.476	0.502
3.0000	-0.0004	0.2500	-296.40	-295	-0.0111	-0.008	0.122	0.1167	0.843	0.786	0.470	0.495

With the help of equation (4), it can be deduced, from cryometric measurements, the excess enthalpies at the solution freezing point, which not ne other experimental method enables to do, and even less the calorimetric measurements.

At a given concentration, a slight variation of the excess free enthalpy, as a function of the temperature, is to be remarked:

The Harned coefficient values of the two electrolytes in the ternary solution, α_{12} and α_{21} were computed by the following equation, established by us¹

$$\alpha_{12} = \frac{\log \delta_1}{2m_1m_2} + \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{2,303} \quad \alpha_{21} = \frac{\log \delta_1}{2m_1m_2} + \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{2,303}$$

The reference data concerning these quantities, to be found in the literature, are only given for standard conditions.

The individual activity coefficients of the electrolytes in the mixture [(electrolyte)₁ + (electrolyte)₂ + water] are computed from cryometric data at the freezing point and are recorded in table 5 beside the individual activity coefficients at the standard temperature.

It is thus found that, in the ternary mixture, the individual activity coefficients of the LiCl are smaller than the activity coefficients of LiCl in the binary system LiCl + H₂A. In the case of CsCl, an increase is to be remarked of the activity coefficients in the ternary mixture, in comparison with the corresponding binary. In the ternary mixture the temperature influence is different on the values of the individual activity coefficients of the LiCl and CsCl while the individual activity coefficients of the LiCl increase with the diminution of the temperature, those of the CsCl decrease in the same conditions.

DISCUSSIONS

In the Cl(Li—Cs) + H₂O ternary system, appear, beside the interactions occurring in the associated binaires, interactions between cations Li⁺ and Cs⁺, as well as the phenomenon of negative hydrating of the Cs⁺ ion. This phenomenon favours the perturbation of the water molecule order in the vicinity of the individual ions and provoke the water redistribution towards the Li⁺ ion. As a result of this supplementary effect, the total deviation from the additivity of the activity coefficient in the ternary system with regard to the same coefficient in the binary systems

$$\log \Delta = \log \delta_1 + \log \delta_0 \quad (7)$$

is higher than of all the mixtures we have previously studied ^{1, 2, 3}.

The high values of the deviation function, obtained for the Cl(Li—Cs) + H₂O ternary is attributed to the difference between the charge densities of the Li⁺ and Cs⁺ cations. The Li⁺ ion is characterized in comparison with the other alkali ions, by the high value of the ratio between its charge and its volume, from which derives its peculiar behaviour towards the nigh-

bouring water molecules, very similar to the behaviour of the H^+ ion in aqueous solutions. Besides, this behaviour similitude of the Li^+ and H^+ ions, to which could also be associate the F^- ion, can be explained on thermodynamical grounds: for instance, the excess free energy of the $Cl(H-Li) + H_2O$, at the 1 m concentration, is extremely small $G^E = 2.7$ cal/mol, and throws into relief the similar behaviour of ions Li^+ and H^+ . The similar behaviour of these ions between them, yet different as regards the other alkali ions and halogen, ions, is also explained by the analysis made by Frank and Evans⁹ on the entropies of certain electrolytes dissolved in water. In comparison with other ions, cations Li^+ and H^+ act very differently with regard to the water molecules, so that a redistribution of the water molecules takes place around them in the ternary system, and therefore implicitly, a change in the ion-solvent interactions which influence accordingly the interactions between ions.

By their study on the absorption spectrum, in the near infrared, of alkali halides in aqueous solutions, Choppin and Buijs¹⁰ emphasized a tendency to formation of ion pairs, that however grows lower from Cs to Li.

Accordingly, in solutions such as $MeCl + H_2O$, the activity coefficients of the dissolved substances diminish from $LiCl$ to $CsCl$. But, by researches on the nuclear magnetic resonance in aqueous solutions of univalent electrolytes, Hindmann¹¹ was able to show that the ionic associations could only be could thrown into relief for the $RbCl$ and $CsCl$.

The high value of the global deviation function Δ could also be attributed to other anomalies likely to occur in the solutions; we must not exclude the possibility of the formation in the $Cl(Li-Cs) + H_2O$ mixture, at high concentrations, of unstable complex compounds in the $Cl(Li-Cs) + H_2O$ mixture, by analogy with the behaviour of these salts when in a molten state.

The Chemical Thermodynamics
and Electrochemistry Chair
Bucharest University

13—XII—1971

BIBLIOGRAPHY

1. R. VÎLCU AND FL. IRINEI — Rev. Roum. Chim. **13**, 258 (1968)
2. R. VÎLCU and FL. IRINEI — Bull. Soc. Chim. Belges, **79** 3 (1970)
3. R. VÎLCU and FL. STANCIU — Rev. Roum. Chim. **10**, 499 (1965)
4. G. SCATCHARD and S. PRENTISS — J. Am. Chem. Soc. **55**, 4355 (1933)
5. H. E. MORAN, J. Phys. Chem. **12**, 1666 (1956)
6. M. EIGEN, E. WICKE, J. Phys. Chem. **58**, 702, 1954
7. K. S. PITZER, L. BREWER, „Thermodynamics“ Mc Graw-Hill, New York (1961) pag. 647
8. H. S. HARNED, „The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions“ ed. III pag. 731
9. H. S. FRANK și M. EVANS — J. Chem. Phys. **13**, 507 (1945)
10. G. R. CHOPPIN, K. BUIJS, J. Chem. Phys. **39**, 8 (1963)
11. J. C. HINDMAN, J. Chem. Phys. **36**, 1000 (1962)

CONTRIBUȚII LA CHIMIA COORDINATIVĂ A MOLIBDENULUI II. COMPLECȘII AI Mo(V) CU DERIVAȚI DE BIGUANIDĂ

CONSTANȚA GHEORGHIU și LUCIA ANTONESCU

Au fost preparați complecși ai Mo(V) de forma: $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4$ și $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{N}^1$ -p-clorfenil - N^5 -isopropil-biguanida, N^1 -p-clorfenil-biguanida și N^1 -fenil-biguanida). Complecșii Mo(V) au fost obținuți prin reducerea molibdaților (VI) de biguanidoni cu ditionit de sodiu, sau de la soluții apoase de Mo(V) în prezența aceluiași liganzi. Stare de oxidare +5 a molibdenului s-a verificat cerimetric. Ambele tipuri de compuși sînt diamagnetici, aceasta fiind o confirmare a dimerizării. Pentru elucidarea structurii s-au efectuat spectrele I.R. și electronice, precum și unele măsurători R.E.S.

INTRODUCERE

În ultimii ani, complecșii molibdenului (V) derivați de la speciile $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ și $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ au atras în mod deosebit atenția, datorită importanței în dezvoltarea teoriilor asupra legăturii în compușii coordinativi și în interpretarea proprietăților lor magnetice și spectroscopice.⁽¹⁾ Astfel, se cunosc o serie de complecși ai acizilor piridin — și chinolin — carboxilici⁽²⁾, și acetilacetonei⁽³⁾, ai EDTA⁽⁴⁾, ai 8-hidroxichinolinei și ai derivaților săi substituiți⁽⁵⁾.

De un interes deosebit s-au bucurat unii complecși cu liganzi cu atomi donori O, N sau S, ca modele posibile pentru enzime ce conțin molibden⁽⁶⁾. Astfel s-au studiat complecși ai Mo(V) cu α și β -alanina, maercaptoetilamina, hidroxi-etantol, L-cisteină și esterii ai săi, cu histidina^(7, 8) etc. De asemenea deosebit de interesați sînt complecșii $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4$, ce conțin legături molibden-sulf, cu ditiocarbonați, ditiocarbamați și fosfo-tiolotionați⁽⁹⁾, a căror structură a fost determinată exact printr-un studiu cristalografic cu raze X pe monocristal⁽¹⁰⁾.

Datorită faptului că biguanida, $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ sau derivații săi, poate apare în complecși cu ioni metalici și ca ligand deprotonat^(11, 12), s-au putut prepara la unii derivați substituiți de biguanidă, complecși ai molibdenului (V) de tipurile $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{R Big})_4$ și $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{R Big})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Derivații de biguanidă, folosiți sub formă de clorhidrați⁽¹³⁾ RBig. HCl, au fost preparați conform metodelor din literatură. ($\text{R Big H} = \text{N}^1$ -p-clorfenil-N-isopropil-biguanida sau paludrina $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{Cl}$ notată Pald,

N^1 -*p*-clorfenil- biguanida $C_8H_{10}N_5Cl$ notată Cl-PhBig și N^1 -fenilbiguanida $C_8H_{11}N_5$ notată PhBig).

Molibdații de biguanidoniū s-au preparat după metoda dată anterior⁽¹⁴⁾. S-au folosit molibdat de sodiu $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ și ditionit de sodiu $Na_2S_2O_4$ p.a. Merck.

Molibdenul a fost determinat gravimetric ca oxinat, iar azotul prin microcombustie folosind metoda Pregl.

Starea de oxidare a molibdenului a fost determinată prin oxidarea complexilor cu sulfat de ceriu (IV) în soluții acide între 2N și 4N, în prezență de feroină ca indicator.

Spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet au fost măsurate pentru soluții pe un spectrofotometru Unicam SP₈₀₀ și pe pulberi cu un spectrofotometru VSU₁ adaptat cu un dispozitiv pentru difuzie-reflexie. Spectrele I.R. au fost înregistrate cu un spectrofotometru UR₁₀ Zeiss-Jena, folosind tehnica pulberilor pastilate în KBr.

Susceptibilitățile magnetice au fost măsurate pe probe solide folosind metoda Gouy.

S-au efectuat analize termo-diferențiale și termo-gravimetrice pentru temperaturi cuprinse între 0–600°C.

OBȚINEREA COMPUȘILAR

(1) μ -*oxo-bis* [*oxo-bis*— (N^1 -*p*-clorfenil- N^5 -isopropil-biguanid) (V)] molibden Mo_2O_3 Pald₄.

La o soluție apoasă concentrată de molibdat de sodiu dihidrat (0,48 g) încălzit la 40°C s-a adăugat aproximativ 1 g ditionit de sodiu și s-a agitat pentru dizolvare. Soluția roșu-brun obținută a fost adăugată în picătură și sub continuă agitare peste o soluție apoasă foarte concentrată din 1,2 g Pald.HCl (15 ml). Se formează imediat un precipitat brun. Se lasă 30 minute la 70–80°C, după care se filtrează la cald și se usucă în vid.

$Mo_2O_3(C_{11}H_{15}N_5Cl)_4$. Calc. Mo% 15,34; N% 22,38; Găsit Mo% 15,09; N% 22,45

(2) μ -*oxo-bis*[*oxo-bis*—(N^1 -*p*-clorfenil-biguanid) molibden (V)] $Mo_2O_3(Cl-Ph Big)_4$

La o soluție apoasă foarte concentrată de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (0,48 g) încălzită la 40°C s-a adăugat 1 g $Na_2S_2O_4$ și s-a agitat pînă la dizolvare. Soluția s-a adăugat în picătură peste 1 g Cl-Ph Big. HCl dizolvat în cantitatea minimă de apă (10 ml). Se lasă 30 minute la 60–70°C. Precipitatul brun amorf obținut a fost filtrat și uscat în vid.

$Mo_2O_3(C_8H_9N_5Cl)_4$. Calc Mo% 17,73; N% 25,87; Găsit Mo% 17,72; N% 25,43

(3) μ -*oxo-bis* [*oxo-bis*— (N^1 -fenil-biguanid) molibden (V)] $Mo_2O_3(Ph Big)_4$

Se lucrează la fel ca în cazul substanțelor (1) și (2) folosind 0,9 g PhBig.HCl dizolvat în 10 ml apă. Se încălzește numai 5–10 minute la 40–50°C. Precipitatul brun se filtrează imediat și se usucă în vid.

$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_4$. Calc Mo% 20,32; N% 29,66; Găsit Mo% 20,08; N% 29,72.

(4) μ -*dioxo-bis* [oxo-(N^1 -*p*-clorfenil- N^5 -isopropil-biguanid) — aquomolibdat (V)]
 $\text{Mo}_2\text{O}_4 \cdot \text{Pald}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

a) La o soluție apoasă de molibdat de sodiu dihidratat (0,48 g) încălzită la 40°C s-a adăugat 1 g ditionit de sodiu tot în soluție apoasă. Apoi 0,9 g Pald. HCl dizolvat în apă se adaugă în picătură și sub agitare la soluția roșu-brun de Mo (V) obținută anterior. Se lasă o oră pe baie de apă, după care precipitatul brun amorf este filtrat, spălat cu puțină apă și uscat în vid.

b) Se face o suspensie din 1 g $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot \text{Pald}_4(1)$ în 100 ml apă și se lasă timp de o oră pe baie de apă. Se filtrează, se spală cu apă și se usucă în vid. Se obține compusul (4) în randament bun.

c) Se face o suspensie din 1 g molibdat sau paramolibdat de biguanidoni (Pald H)₂ MoO_4 , (Pald H)₆ Mo_7O_{24} în 100 ml apă și se adaugă 2 g ditionit de sodiu ca reducător. Se lasă pe o baie de apă 7—8 ore după care precipitatul brun rezultat se filtrează și se usucă la vid. Se obține compusul (4) cu o puritate înaltă și într-un randament bun.

$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Calc. Mo% 24,01; N% 17,51; Găsit Mo% 24,19; N% 17,56

(5) μ -*dioxo-bis*[oxo-(N^1 -*p*-clorfenil-biguanid) — aquomolibdat (V)]
 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Cl}.\text{PhBig})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La o soluție apoasă de 0,48 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 ml) încălzită la 40°C s-a adăugat 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ și s-a agitat până ce s-a obținut o soluție roșu-brun limpede. Peste aceasta se adaugă în picătură 0,45 g Cl-Ph Big. HCl dizolvat în 20 ml apă. Precipitatul brun obținut se lasă 30 minute la 60—70°C, după care se filtrează, se spală cu puțină apă și se usucă la vid.

$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Calc Mo% 26,85; N% 19,58; Găsit Mo% 26,97; N% 19,57.

(6) μ -*dioxo-bis* [oxo — (N^1 -fenil-biguanid)-aquomolibdat (V)]
 $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Ph Big})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La o soluție roșu-brun ce conține Mo (V), obținută prin reducerea a 0,48 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cu 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, se adaugă 0,4 g Ph Big. HCl dizolvat în 10 ml apă, astfel că raportul Mo:L să fie 1:1. Se încălzește 5—10 minute la 40—50°C, după care precipitatul brun obținut este filtrat, spălat cu puțină apă și uscat în vid.

$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Calc. Mo% 29,72; N% 21,67; Găsit Mo% 29,67; N% 21,34.

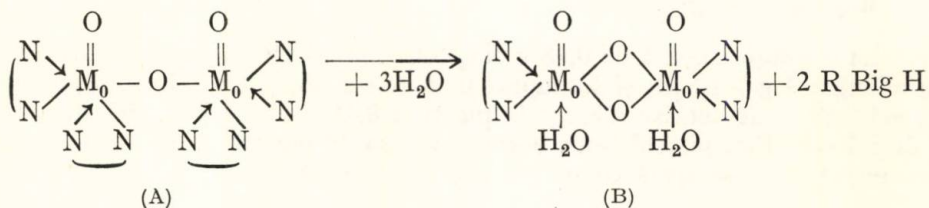
Compușii (5) și (6) pot fi preparați prin metodele (4) a și b, dar randamentele sînt mici, iar puritatea nu este întotdeauna satisfăcătoare, fiind influențată foarte mult de cantitatea de apă și temperatura de încălzire.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pornind de la constatarea că hidrogenul sulfurat nu este un reducător suficient de puternic pentru sărurile de biguanidoniū ale molibdenului (VI) de forma $(R\text{Big H})_2\text{MoO}_4$ și $(R\text{Big H})_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ sintetizate anterior⁽¹⁴⁾, astfel că în soluții amoniacale se obțin tiomolibdații (VI) formulați $(R\text{Big H})_2\text{MoS}_4$, noi am efectuat reducerea molibdaților și paramolibdaților de biguanidoniū în soluție apoasă cu ditionit de sodiu.

S-au obținut compuși bruni, foarte stabili la aer, puțin solubili în apă, care în urma analizei chimice, a măsurărilor magnetice și spectrale, au fost formulați ca compuși dimerici di-oxo-punte de forma $\text{Mo}_2\text{O}_4(R\text{Big})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O confirmare a fost dată prin sintetizarea aceluiași compus pornind de la molibdat de sodiu în soluție apoasă, redus cu ditionit de sodiu la 40°C, pentru a se obține o soluție brună caracteristică pentru Mo(V), peste care se pune soluție apoasă concentrată de ligand în proporție molibden: biguanidă de 1:1.

Dacă la o soluție de Mo(V) foarte concentrată, obținută tot prin reducere cu ditionit de sodiu, se adaugă soluția apoasă de ligand în proporția 1:2, se obțin compuși bruni (1—3) de forma $\text{Mo}_2\text{O}_3(R\text{Big})_4$ cu o singură punte-oxo. Acești compuși au o stabilitate mai mică, astfel că la dizolvare în apă pierde ligand și se formează compușii $\text{Mo}_2\text{O}_4(R\text{Big})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Reacția care are loc a fost anunțată și pentru complecși cu 2-hidroxi-etantiol⁽⁷⁾.

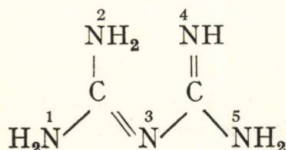


Transformarea care a avut loc s-a verificat, în afară de analiza chimică elementară, printr-o analiză termodiferențială și termogravimetrică, care au confirmat existența a două molecule de apă per moleculă de complex în cazul compușilor (4—6).

Stabilitatea compușilor sintetizați, în soluție scade de la (1) la (3) și de la (4) la (6), ceea ce denotă influența substituenților din molecula de biguanidă. În toate cazurile derivații de biguanită conțin cicluri benzenice, care probabil că interacționează cu electronii π ai biguanidei⁽¹⁵⁾.

Astfel, nu am reușit să obținem complecși ai M_0 (V) folosind biguanide substituie cu derivați alchilici (metil, morfolin, etc).

Toți oxo-compușii sintetizați (1—6) sînt insolubili în solvenții organici obișnuiți și solubili în DMF și DMSO. Tratați cu HCl conc. conduc la soluții verzi, transformare caracteristică pentru compușii Mo (V). Din această soluție au



cristalizat apoi complecși de culoare verde care conțin anioni $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ și $[\text{MoOCl}_4]^-$, compuși ce vor fi discutați într-o notă viitoare. Prin tratare cu HNO_3 conc. se obțin soluții galbene datorită oxidării, dar nu am reușit până în prezent să obținem compuși MoO_2L_2 .

Starea de oxidare (+5) a molibdenului a fost determinată prin titrare cerimetrică. Compușii nu au fost suficient de solubili pentru a efectua măsurători de greutate moleculară. Însă, au momente magnetice aparente mai mici de 0,5 M.B. indicând că toți compușii Mo(V) studiați sînt dimerizați⁽¹⁾. La aceeași concluzie s-a ajuns și prin măsurătorile R.E.S. efectuate, în toate cazurile apărînd semnale foarte slabe ca și cînd ar fi avut loc cuplarea electronilor singulari ai celor doi Mo(V) din moleculă.

În concluzie, pe baza observațiilor legate de metodele de sinteză și a proprietăților compușilor, a rezultatelor analizei termogravimetrice, a măsurătorilor magnetice și R.E.S., compușii sintetizați de forma $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{R Big})_4$ și $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{R Big})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sînt dimeri, cu cei doi molibdeni pentavalenți legați prin mono respectiv di-oxo-punte, așa cum s-a imaginat în structurile A și B.

În toți compușii atomul de molibden este hexacoordinat, biguanidele funcționînd ca liganzi bidentati.

În sprijinul acestor formulări vin și măsurătorile spectrale în infra-roșu, vizibil și ultraviolet.

SPECTRUL I.R.

Caracteristicile principale sînt sumarizate în tabela 1. Benzile cele mai interesante sînt cele de la $900-1000\text{ cm}^{-1}$ atribuite vibrației de întindere $\text{Mo}=\text{O}$ ^(16, 17, 18).

Toți complecșii Mo(V) obținuți de noi au o bandă puternică la $960-975\text{ cm}^{-1}$ și deci conțin oxigen terminal legat la molibden.

Vibrația di-oxo-punții $\text{Mo} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Mo}$ din grupul Mo_2O_4 apare la $500-700\text{ cm}^{-1}$ și în jur de 730 cm^{-1} ^(19, 20).

Compușii (4-6) prezintă la $625-630\text{ cm}^{-1}$ o bandă de intensitate medie și la $730-735\text{ cm}^{-1}$ o bandă de intensitate cu mult mai mare decît a liganzilor liberi.

Cotton⁽¹⁸⁾, Wing și Callahan⁽²⁰⁾ ca și Griffith⁽¹⁹⁾ atribuie banda de la $850-860\text{ cm}^{-1}$ din compușii mono-oxo-punte la un mod de întindere Mo-O-Mo antisimetric.

Vibrațiile punți Mo_2O din compușii (1-3), așteptate în acest domeniu, apar la $860-880\text{ cm}^{-1}$, dar vibrația ligandului în acest domeniu face atribuirea incertă.

Vibrațiile $\nu(\text{C}=\text{N})$ ale liganzilor care apar în jur de 1550 cm^{-1} , sînt puțin afectate de coordinare. Interesant este că în compușii (1-3) de forma $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{R Big})_4$ această vibrație se despică în două benzi ($1540, 1560\text{ cm}^{-1}$) indicînd că cele două biguanide coordonate la fiecare molibden nu sînt echivalente.

TABEL 1

Principalele benzi în spectru i.r. (în cm^{-1})

<u>C o m p u s</u>	NH_2	$\text{N}=\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	NCN	NH_2	$\text{Mo}=\text{O}$	MoOMo	HCN	MoO_2Mo	
I. $\text{Mo}_2\text{O}_3 \text{ Pald}_4$	1620	1540 1560	1500	1100	965	880	730	—	—
II. $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Cl-Ph Big})_4$	1630	1545 1565	1505	1100	960	870	725	—	—
III. $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ph.Big})_4$	1635	1540 1565	1500	1090	965	860	730	—	—
IV. $\text{Mo}_2\text{O}_4 \text{ Pald}_2\text{2H}_2\text{O}$	1645	1540	1500	1100	970	—	—	730.	625
V. $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Cl-Ph Big})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1655	1545	1500	1100	975	—	—	735	610—630
VI. $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Ph Big})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1655	1540	1500	1080	973	—	—	725	630

Această vibrație nu este scindată în compușii (4–6) $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{RBig})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ în care la fiecare molibden este coordnată o singură biguanidă (fig. 1).

Principalele vibrații ale grupelor NCN și NH_2 ale biguanidelor⁽²¹⁾ din domeniile 1500 cm^{-1} și respectiv 1100 cm^{-1} și $1620\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$, sînt puțin afectate prin coordinare.

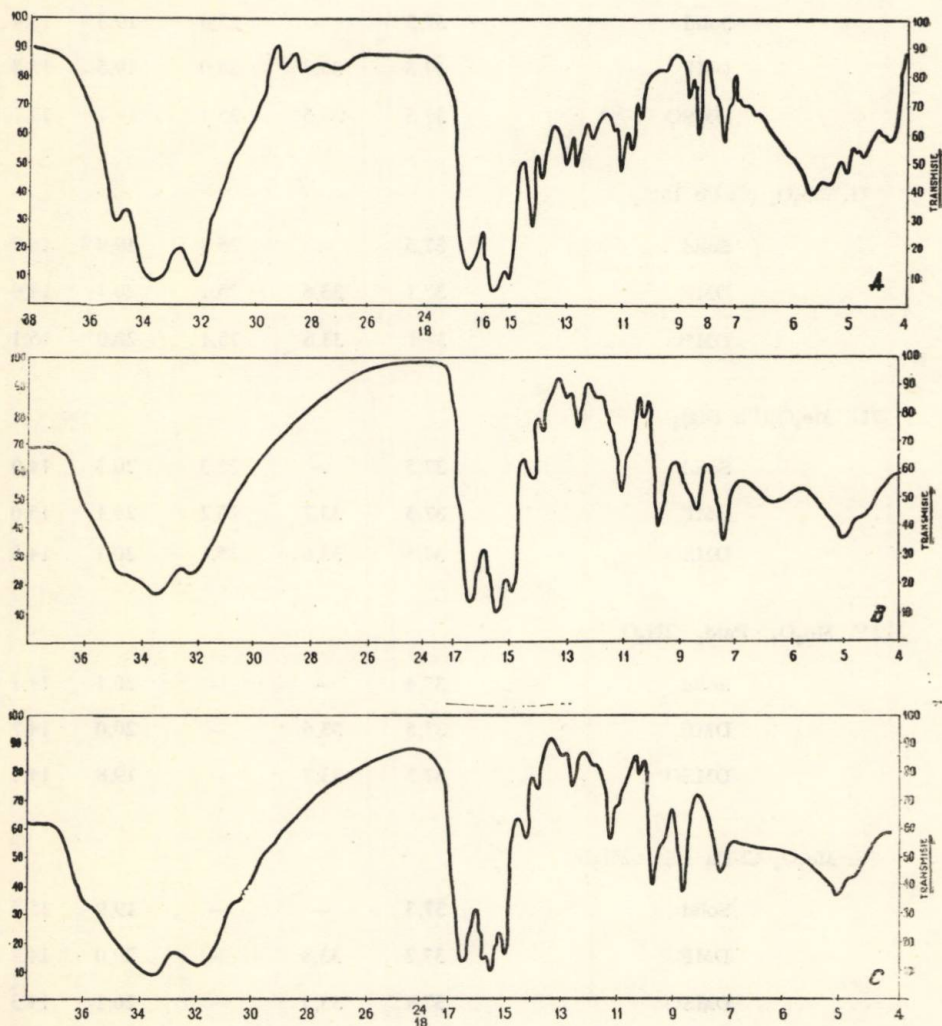


Fig. 1 Spectrul i.r.:

A — $\text{Cl} - \text{Ph Big} \cdot \text{HCl}$; B — $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Cl} - \text{Ph Big})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; C — $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Cl} - \text{Ph BiS})_4$

De un interes deosebit este domeniul în jur de $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ caracteristic vibrațiilor de întindere $\text{O} - \text{H}$ din apa coordnată, care ar trebui să diferențieze net compușii din cele două clase $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{R Big})_4$ și $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{RBig})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Din păcate biguanidele prezintă unele benzi și în acest domeniu,

TABLE 2
Spectrul electronic ($\bar{\nu}$ în $\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3}$)

I. $\text{Mo}_2\text{O}_3 \text{ Pald}_4$					
Solid	37,5	—	25,0	19,5	13,9
DMF	37,3	33,7	25,0	19,5	13,8
DMSO	37,5	33,5	25,1	19,7	13,7
II. $\text{Mo}_2\text{O}_3 (\text{Cl-Ph Big})_4$					
Solid	37,5	—	25,3	19,9	14,7
DMF	37,1	33,6	25,1	20,1	14,9
DM*O	37,1	33,6	25,1	20,0	15,1
III. $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Ph Big})_4$					
Solid	37,5	—	25,3	20,3	14,9
DMF	37,3	33,7	25,2	20,1	15,0
DMSO	37,5	33,6	25,1	20,1	14,8
IV. $\text{Mo}_2\text{O}_4 \cdot \text{Pald}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					
Solid	37,4	—	—	20,1	14,1
DMF	37,5	33,6	—	20,0	14,7
DMSO	37,5	33,7	—	19,8	14,2
V. $\text{Mo}_2\text{O}_4 \text{ Cl-Ph Big}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					
Solid	37,3	—	—	19,9	15,5
DMF	37,2	33,8	—	20,0	14,7
DMSO	37,4	33,5	—	20,2	14,5
VI. $\text{Mo}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ph Big}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					
Solid	37,4	—	—	20,0	14,7
DMF	37,3	33,9	—	20,3	14,9
DMSO	37,3	33,8	—	20,1	14,6

astfel că atribuirea rămâne incertă; dovezile în sprijinul celor două molecule de apă coordonate în cazul compușilor (4—6) rămân numai acelea date de analiza termo-gravimetrică.

SPECTRUL ELECTRONIC

S-au efectuat spectre de reflexie pe solide și spectre în soluții pentru domeniul $12.000\text{--}40.000\text{ cm}^{-1}$, rezultatele fiind date în tabela 2.

a) Tranziții interne ale liganzilor. S-au obținut maxime puternice la $37.000\text{--}37.500\text{ cm}^{-1}$, care ar putea proveni din benzile liganzilor de la $38.610\text{--}39.520\text{ cm}^{-1}$ ⁽¹⁴⁾, deplasate la numere de undă ceva mai mici.

b) Tranziții d-d și tranziții cu transfer de sarcină. Așa cum se vede din tabela 2, în domeniul vizibil și ultraviolet, mai apar benzile de la $13.700\text{--}15.100\text{ cm}^{-1}$; $19.500\text{--}20.300\text{ cm}^{-1}$; $25.000\text{--}25.300\text{ cm}^{-1}$ și $33.500\text{--}33.900\text{ cm}^{-1}$.

Pentru a face atribuirea acestor benzi, considerăm dimerii diamagnetici mono și di-oxo-punte, prin analogie cu compușii de forma $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2$ ^(3b) și $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ ⁽²²⁾ formați de la $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ prin hidroliză ^(10a, 23, 24) trecând intermediar prin ionii $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_8]^{4-}$ și $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_2]^{2+}$. Ca urmare, noi am făcut atribuirea benzilor din spectrul complexilor dimerici ai molibdenului pentavalent cu derivați de biguanidă, comparativ cu atribuiri date pentru compușii ce conțin anionul $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ ⁽²⁵⁾. Astfel, la $13.700\text{--}15.100\text{ cm}^{-1}$ găsim pentru toți compușii o bandă largă de intensitate mică, corespunzătoare

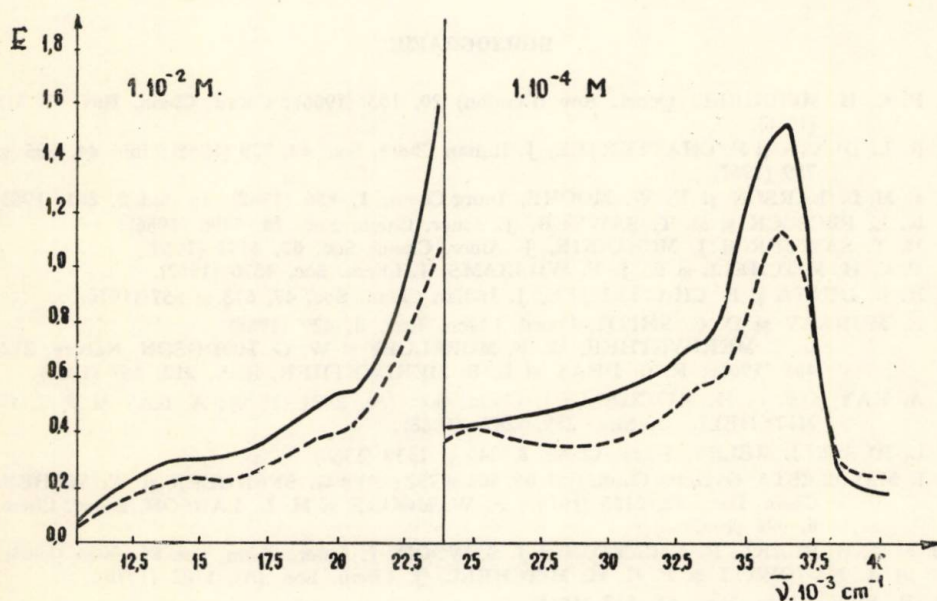


Fig. 2 Spectrul electronic:

— — — — $\text{Mo}_2\text{O}_3 \text{ Pald}_4$; - - - - $\text{Mo}_2\text{O}_4 \text{ Pald}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

toare benzii din jur de 14.000 cm^{-1} din ionul $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$, datorată unei tranziții $(dxy)^1 \rightarrow (dxz, dyz)^1$, care este prima tranziție în câmp cristalin ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E\text{ (I)}$.

Ca urmare a intensității scăzute a benzii de la $19.500\text{--}20.300\text{ cm}^{-1}$, care în compușii noștri apare ca un umăr, considerăm că este vorba tot de o tranziție d-d, respectiv $(dxy)^1 \rightarrow (dx^2-y^2)^1$, similară celei de a doua tranziții în câmp cristalin ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ de la 23.000 cm^{-1} în $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$.

Datorită valorilor mari ai coeficienților de extincție calculați, maximele de la $25.000\text{--}25.300\text{ cm}^{-1}$ din compușii mono-oxo-punte (1,2,3), ca și benzile $33.500\text{--}33.900\text{ cm}^{-1}$ și $37.100\text{--}37.500\text{ cm}^{-1}$ care apar și în compușii di-oxo-punte (4,5,6), sînt considerate tranziții cu transfer de sarcină $L \rightarrow \text{Mo (V)}$.

Banda intensă de la $37.100\text{--}37.500\text{ cm}^{-1}$ atribuită la o tranziție cu transfer de sarcină ar putea fi considerată, așa cum s-a arătat mai sus, și ca tranziție internă a liganzilor. Datorită intensității mari a benzilor cu transfer de sarcină, presupunem că a avut loc o acoperire a benzilor proprii liganzilor (Fig. 2).

Benzi similare considerate tot tranziții cu transfer de sarcină apar și în $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ la 26.700 cm^{-1} [${}^2B_2 \rightarrow {}^2E\text{(II)}$], la 32.100 cm^{-1} [${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2\text{(I)}$], la 35.700 cm^{-1} [${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2\text{(II)}$] și la 41.700 cm^{-1} [${}^2B_2 \rightarrow {}^2E\text{(III)}$].

Catedra de chimie anorganică

10—XII—1971

BIBLIOGRAFIE

1. P. C. H. MITCHELL, Quart. Rev (London) **20**, 103 (1966); Coord. Chem. Rev. **1**, 315 (1966).
2. R. L. DUTTA și B. CHATTERJEE, J. Indian Chem. Soc. **42**, 729 (1965); ibid **44**, 685 și 759 (1967).
3. a) M. L. LARSON și F. W. MOORE, Inorg Chem. **1**, 856 (1962); b) ibid **2**, 881 (1963)
4. R. L. PEC SOCK și D. T. SAWYER, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5496 (1956);
D. T. SAWYER și J. MCKINNIE, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4191 (1960);
P. C. H. MITCHELL și R. J. P. WILLIAMS, J. Chem. Soc. 4570 (1962).
5. R. L. DUTTA și B. CHATTERJEE, J. Indian Chem. Soc. **47**, 673 și 657 (1970).
6. R. MURRAY și D. C. SMITH, Coord. Chem. Rev. **3**, 429 (1968).
L. S. MERIWETHER, W. F. MORZLUFF și W. G. HODGSON, Nature, **212**, 465 (1966); R. C. BRAY și L. S. MERIWETHER, ibid., **212**, 467 (1966)
7. A. KAY și P. C. H. MITCHELL, J. Chem. Soc. (A), 2421 (1970); A. KAY și P. C. H. MITCHELL, Nature **219**, 267 (1968);
8. L. RUSSELL MELBY, Inorg. Chem. **8**, 349 și 1539 (1969)
9. L. MALATESTA, Gazzetta Chim. Ital. **69**, 408 și 752 (1939) G. SPENGLER și W. WEBER. Chem. Ber., **92**, 2163 (1959); F. W. MOORE și M. L. LARSON, Inorg. Chem. **6**, 998 (1967)
10. a) A. B. BLAKE, F. A. CATTON și J. S. WOOD, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3024 (1964);
b) R. N. JOWITT și P. C. H. MITCHELL, J. Chem. Soc. (A), 1702 (1970).
11. P. RÂY, Chem. Rev. **61**, 313 (1961)
12. R. H. SKABO și P. W. SMITH. Austral. J. Chem. **22**, 659 (1969)
13. H. KING și J. M. TONKIN, J. Chem. Soc. 1063 (1946)

14. C. GHEORGHIU și L. ANTONESCU, *Analele Univ. București*, **20** (1) 93 (1971)
15. DEBABRATA SEN *J. Chem. Soc. (A)*, 2900 (1969).
16. C. G. BARRACLOUGH, J. LEWIS și R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.* 3552, (1959)
17. M. D. JOESTON, *Inorg. Chem.* **6**, 1598 (1967)
18. F. A. COTTON și R. M. WING, *Inorg. Chem.* **4**, 867 (1965)
19. W. P. GRIFFITH, *J. Chem. Soc. (A)*, 211 (1969)
20. R. M. WING și K. P. CALLAHAN, *Inorg. Chem.* **8**, 871 (1969)
21. M. TAHIMOTO, *Nippon Kagaku Zasshi*, **85**, 168, (1964)
22. P. C. H. MITCHELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1967 (1964)
23. G. P. HAIGHT, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 663 (1962)
24. J. P. SIMON și P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1402 (1956)
25. C. R. HARE, I. BERNAL și H. B. GRAY, *Inorg. Chem.* **1**, 831 (1962) H. B. GRAY și C. R. HARE, *Inorg. Chem.* **1**, 363 (1962)

ВКЛАД ПО КООРДИНАТИВНОЙ ХИМИИ МОЛИБДЕНА

II. Комплексы молибдена (V) с производными водными бигуанида.

Краткое содержание

Были приготовлены комплексы Mo(V) типа: $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4$ и $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (L — $\text{H}^1\text{-p}$ — хлорфенил — H^5 — изопропил-бигуанид, $\text{H}^1\text{-p}$ -хлорфенил-бигуанид и H^1 -фенил-бигуанид).

Комплексы были получены восстановлением молибдатов (VI) бигуанидония с дитионитом натрия, или из водных растворов Mo(V) в присутствии тех же лиганд. Состояние окисления (+5) молибдена проверено цериметрически. Оба типа соединений являются диамагнетическими, подтверждая таким образом димеризацию.

Для выявления структуры проведены инфракрасный и электронические спектры поглощения, а также некоторые измерения Р.С.Е.

CONTRIBUTIONS TO THE COORDINATIVE CHEMISTRY OF MOLYBDEN

II. Complexes of Molybden (V) with byguanide derivatives

Abstract.

Complexes of Mo(V) have been prepared, of the form: $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4$ and $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (L = $\text{N}^1\text{-p}$ -chlorphenyl- N^5 -isopropyl-biguanide, $\text{N}^1\text{-p}$ -chlorphenyl-biguanide and N^1 -phenil-biguanide).

They were obtained by reducing the molybdates (VI) of byguanidonium with sodium dithionite, or from aqueous solutions near to Mo(V) in presence of the same ligands.

The oxidation state (+5) of Mo was verified cerimetrically. Both types of compounds are diamagnetical, this being a confirmation of dimersation.

To elucidate the structure, I.R. and electronical spectra were made as well as some E.P.R. measurements.

DETERMINAREA CONSTANTELOR DE IONIZARE ALE INDICATORILOR ROȘU DE METIL ȘI METILORANJ, PRIN METODA SPECTROFOTOMETRICĂ, UTILIZÂND PROCEDEE GRAFICE

VASILICA CROITORU și GRAȚIELA BOBULESCU

În lucrarea pe care o prezentăm au fost determinate constantele de ionizare ale indicatorilor acido-bazici roșu de metil și metiloranj aplicind metodele grafice (directă și a dreptelor concurente) elaborate de P. Maroni și J. P. Calmon.

În 1954 Eistert și colaboratorii [1] au folosit pentru prima dată spectrofotometria în ultra violet la calcularea pK-urilor unui anumit număr de β -dicetone. Autorii au comunicat valorile pK-urilor pentru trei dicetone: acetil-ciclohexanona, benzoil-camforul, benzoil-metanul.

M. Laloi și P. Rumpf [2] au utilizat procedee grafice pentru determinarea pK-urilor acetil-acetonei, izobutiril-acetonei, din date spectrofotometrice. Ei au efectuat măsurători la o singură lungime de undă și la două pH-uri diferite [3].

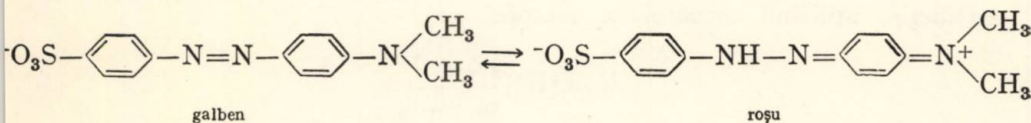
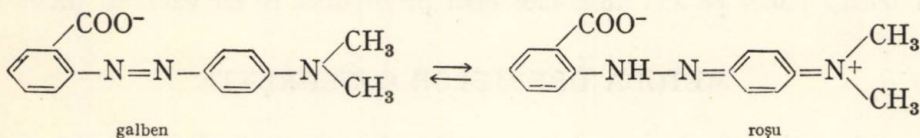
P. Maroni și J. P. Calmon [4] au arătat cum se poate determina grafic pK-ul, utilizând absorbțiile optice ale β -dicetonelor într-o serie de soluții tampon, determinate la diverse lungimi de undă, temperatura și concentrația fiind menținute constante.

Astfel, au fost propuse trei procedee grafice [4]: metoda directă, metoda dreptelor concurente și metoda dreptelor paralele.

În prezenta lucrare s-a aplicat metoda directă și metoda dreptelor concurente pentru determinarea constantelor de ionizare ale indicatorilor: roșu de metil și metiloranj.

Indicatorii acido-bazici sînt coloranți organici, a căror culoare depinde de concentrația ionilor de hidrogen, respectiv de pH-ul soluțiilor.

În funcție de pH-ul soluției, indicatorii roșu de metil și metiloranj pot exista sub două forme conform echilibrelor:



Constanta aparentă de ionizare a acestor doi indicatori va fi:

$$K = \frac{[\text{Ind}^-] [\text{H}^+]}{[\text{H Ind}]} \quad (1)$$

logaritmînd relația (1) se obține:

$$\text{pK} = \text{pH} - \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (2)$$

notînd cu „u” raportul $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ și neținînd seama de coeficienții de activitate (soluțiile fiind diluate) rezultă:

$$\text{pK} = \text{pH} - \lg u \quad (3)$$

Din măsurători spectrofotometrice se află poziția și intensitățile maximele de absorbție ale celor două forme ale indicatorului, precum și raportul „u”, ce se poate scrie:

$$u = \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_A}{\varepsilon_B - \varepsilon} \quad (4)$$

în care: ε_A este coeficientul molar de extincție al produsului neionizat HInd (în mediu acid);

ε_B — coeficientul molar de extincție al ionului Ind^- (în mediu bazic);

ε — coeficientul molar de extincție al amestecului $\text{HInd} + \text{Ind}^-$ (în mediu de pH intermediar, corespunzător domeniului de viraj).

Măsurarea experimentală a pK-ului revine în principal determinării raportului „u”, adică a coeficienților ε_A , ε_B , ε .

METODA DIRECTĂ

Conform cu ecuația (3), reprezentînd $\lg u$ în funcție de pH se obține o dreaptă care permite să se citească direct, la punctul său de intersecție cu axa absciselor, valoarea pK-ului. Pentru o mai mare precizie s-a lucrat la mai multe lungimi de undă, obținîndu-se mai multe drepte ce se intersectează în același punct pe axa absciselor (axa pH), punct ce dă valoarea pK-ului.

METODA DREPTELOR CONCURENTE

Constanta de ionizare se exprimă în funcție de coeficienții molari de extincție, utilizînd următoarea relație:

$$K = [\text{H}^+] \frac{\varepsilon - \varepsilon_A}{\varepsilon_B - \varepsilon} \quad (5)$$

Prin prelucrarea relației (5) se obține o nouă formă:

$$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_A} = \frac{1}{\varepsilon_B - \varepsilon_A} + \frac{1}{K(\varepsilon_B - \varepsilon_A)} \cdot [H^+] \quad (6)$$

ce reprezintă o dreaptă cu panta $1/K(\varepsilon_B - \varepsilon_A)$ și ordonată la origine $1/(\varepsilon_B - \varepsilon_A)$, care taie axa absciselor în punctul de coordonate $(-K, 0)$, dacă se lucrează la o singură lungime de undă. Lucrînd la diverse lungimi de undă se obține un fascicol de drepte concurente în punctul respectiv.

Utilizînd rezultatele măsurătorilor în mediu bazic (ε_B) se rearanjează expresia (5) sub forma:

$$\frac{1}{\varepsilon_B - \varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_B - \varepsilon_A} + -\frac{K}{\varepsilon_B - \varepsilon_A} \cdot \frac{1}{[H^+]}. \quad (7)$$

Reprezentînd $1/(\varepsilon_B - \varepsilon)$ față de $1/[H^+]$, pentru diverse lungimi de undă se obține din nou un fascicol de drepte care de data aceasta se întîlnesc în punctul de coordonate $(-1/K, 0)$.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Aparatura

Măsurătorile de absorbție optică au fost efectuate la un spectrofotometru Karl Zeiss Jena V.S.U2, iar determinările de pH la un pH-metru M.V.11 Clamann & Grahert.

Alegerea condițiilor de lucru

Determinările s-au făcut la temperatura camerei, lucrîndu-se cu o concentrație constantă în indicator (cea mai potrivită pentru situarea în limitele unei bune precizii a măsurării absorbției optice).

Amestecurile tampon au fost astfel alese încît soluția să prezinte o tărie ionică mică.

Determinarea constantei de ionizare a roșului de metil

Soluția utilizată este de concentrație $1 \cdot 10^{-4} M$.

Pentru măsurătorile optice s-au pregătit soluții ce conțin 10 cm^3 din soluția de roșu de metil $10^{-4} M$ în baloane cotate de 25 cm^3 . Aducerea la semn s-a făcut cu soluție tampon. Mediul acid a fost creat pornind de la soluții apoase de acid clorhidric $1 N$, iar mediul bazic pornind de la hidroxid de sodiu $1 N$. Rezultatele sînt trecute în tabelele 1,2,3 și 4, pe baza cărora s-au putut trasa drepte din figurile 1 și 2.

TABEL 1
(mediu bazic)

λ, nm	A (absorbția optică)		
	pH = 6,00	pH = 10,60	pH = 11,20
360	0,070	0,068	0,064
370	0,086	0,085	0,081
380	0,106	0,105	0,089
390	0,126	0,125	0,115
400	0,138	0,140	0,130
410	0,147	0,150	0,140
420	0,152	0,154	0,148
430	0,156	0,152	0,147
440	0,155	0,153	0,150
450	0,148	0,144	0,144
460	0,138	0,133	0,126
470	0,120	0,116	0,120
480	0,090	0,092	0,097

TABEL 2
(mediu bazic)

λ, nm	$\frac{10^{-2}}{\epsilon_B - \epsilon}$	pH	$\frac{10^{-11}}{[\text{H}^+]}$	K
430	-2,50	10,60	4,00	$3,50 \cdot 10^{-12}$
	-1,11	11,20	0,15	
440	-5,00	10,60	4,00	
	-2,00	11,20	0,15	
460	-2,00	10,60	4,00	
	-0,83	11,20	0,15	

TABEL 3
(mediu acid)

λ , nm	A (absorbția optică)			
	pH = 2,20	pH = 3,00	pH = 3,30	pH = 3,50
420	0,024	0,025	0,026	0,026
440	0,052	0,053	0,050	0,048
460	0,118	0,110	0,110	0,108
470	0,162	0,150	0,150	0,148
480	0,213	0,198	0,196	0,195
490	0,262	0,244	0,238	0,240
500	0,307	0,299	0,296	0,294
510	0,355	0,342	0,345	0,340
520	0,365	0,369	0,358	0,355
530	0,360	0,362	0,350	0,355
540	0,340	0,350	0,330	0,342
550	0,305	0,330	0,310	0,320
560	0,243	0,272	0,264	0,278
570	0,152	0,182	0,175	0,184
580	0,067	0,088	0,080	0,085

TABEL 4
(mediu acid)

λ , nm	$\frac{10^{-3}}{\varepsilon - \varepsilon_A}$	pH	$[H^+] \cdot 10^{-4}$	K
500	-7,69	2,20	6,40	$1,30 \cdot 10^{-3}$
500	-25,00	3,00	12,50	
500	-50,00	3,30	51,00	
510	-6,66	2,20	5,40	
510	-8,33	3,00	12,50	
510	-20,00	3,30	51,00	
520	-10,00	2,20	6,40	
520	-7,14	3,00	12,50	
520	-33,30	3,30	51,00	

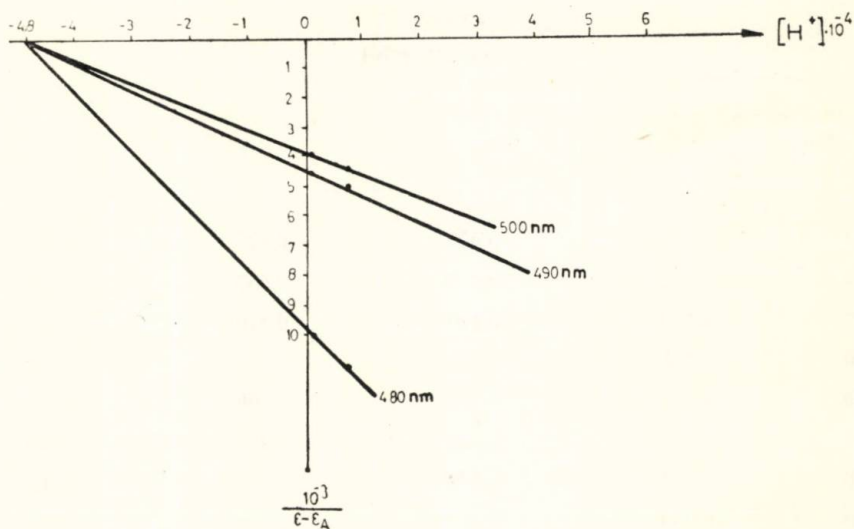


Fig. 1. Determinarea constantei de ionizare a roșului de metil, utilizând metoda dreptelor concurente (mediu bazic).

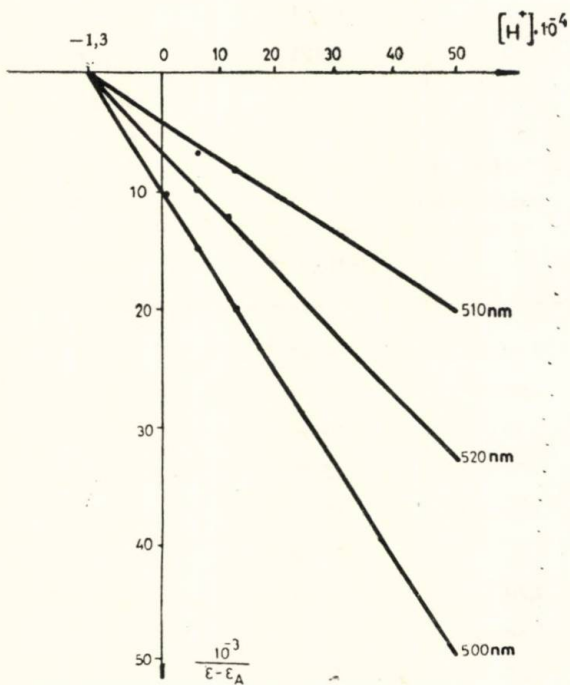


Fig. 2. Determinarea constantei de ionizare a roșului de metil, utilizând metoda dreptelor concurente (mediu acid).

Determinarea constantei de ionizare a metiloranjului

Soluția de metiloranj întrebuințată a avut concentrația 10^{-3}M , iar pentru măsurătorile optice s-au pregătit soluții ce conțin $0,50\text{ cm}^3$ soluție metiloranj, în baloane cotate de 25 cm^3 și s-a adus la semn cu soluție tampon. pH-ul acid a fost realizat cu soluții apoase de acid clorhidric 1 N , iar pH-ul bazic cu ajutorul unei soluții 1 N de hidroxid de sodiu.

Pentru măsurarea coeficienților de absorbție într-un mediu de pH intermediar s-au preparat o serie de soluții tampon, acid acetic—acetat de sodiu, cu care s-au realizat pH-uri cuprinse între valorile $\text{pK}-1$ și $\text{pK}+1$.

În tabelul 5 și graficul din figura 3 sînt prezentate rezultatele obținute prin folosirea metodei directe la determinarea constantei de ionizare a metiloranjului.

TABEL 5

pH	λ , nm	u	lg u	K
3,48	480	1,42	0,152	$4,46 \cdot 10^{-4}$
3,68	480	3,60	0,560	
3,88	480	22,00	0,340	
3,48	490	1,42	0,150	
3,68	490	3,00	0,480	
3,88	490	7,00	0,850	
3,48	500	1,60	0,200	
3,68	500	3,30	0,520	
3,88	500	7,60	0,880	

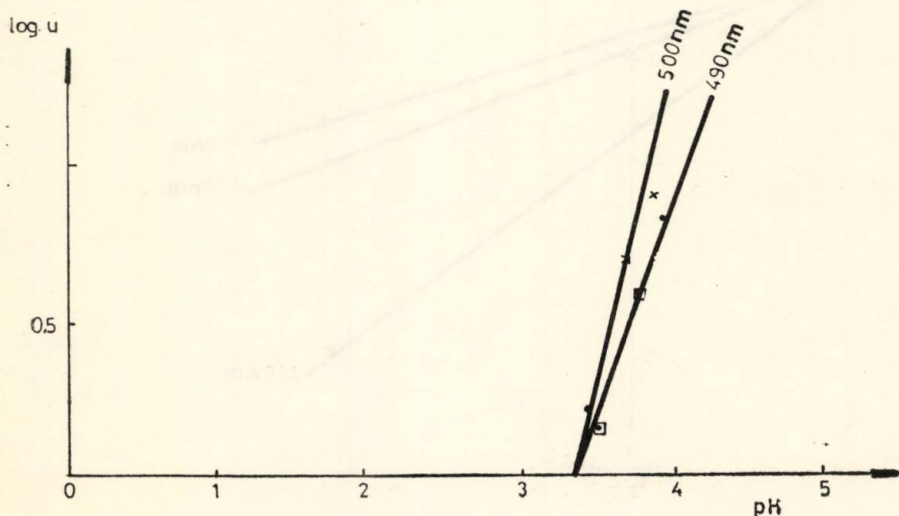


Fig. 3. Determinarea constantei de ionizare a metiloranjului, utilizînd metoda directă.

Pentru același scop a fost întrebuințată și metoda dreptelor concurente care a condus la rezultatele prezentate în tabelele 6 și 7, precum și în graficul din figura 4.

TABEL 6
(mediu bazic)

λ , nm	A (absorbția optică)			
	pH = 0,80	pH = 1,10	pH = 2,20	pH = 3,80
400	0,015	0,011	0,021	
450	0,220	0,220	0,220	
460	0,325	0,320	0,315	
470	0,435	0,425	0,415	
480	0,550	0,540	0,520	0,450
490	0,655	0,640	0,620	0,440
500	0,750	0,625	0,700	0,410
510	0,765	0,755	0,720	
520	0,740	0,730	0,690	
530	0,685	0,650	0,650	
550	0,410	0,405	0,385	
560	0,202	0,200	0,190	
570	0,080	0,078	0,072	

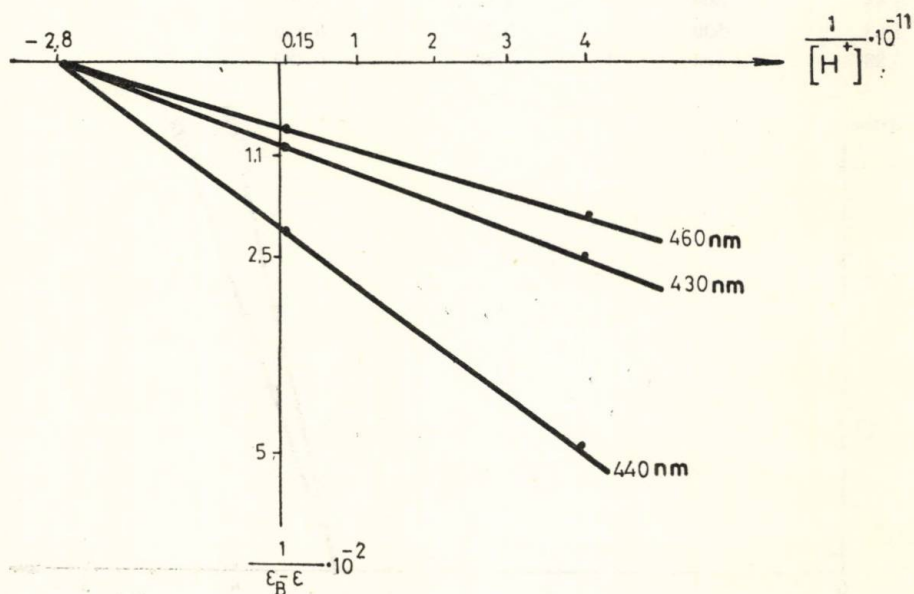


Fig. 4. Determinarea constantei de ionizare a metiloranjului, utilizând metoda dreptelor concurente (mediu acid).

TABEL 7

(mediu acid)

λ , nm	10^{-3}	pH	$[H^+] \cdot 10^{-4}$	K
	$\varepsilon - \varepsilon_A$			
480	-10,0	0,80	0,015	$4,80 \cdot 10^{-4}$
	-11,1	1,10	0,790	
490	-4,6	0,80	0,015	
	-5,0	1,10	0,790	
500	-3,6	0,80	0,015	
	-4,6	1,10	0,790	

CONCLUZII

Folosind ca metodă de lucru măsurarea absorbției optice, s-au putut determina grafic constantele de ionizare ale indicatorilor acido-bazici: roșu de metil și metiloranj.

Cele două metode folosite (metoda directă și metoda dreptelor concurente) au condus la valori de același ordin de mărime; diferența între ele fiind foarte mică.

Valorile obținute în acest fel se încadrează în limitele de valori întâlnite în literatură.

Catedra de Chimie Analitică

10 — VI — 1971

BIBLIOGRAFIE

1. B. EISTERT, E. MERKEL și W. REISS, Ber., 87, 1913 (1954)
2. M. LALOI și P. RUMPF, Bull. Soc. Chim., 1645 (1961)
3. C. J. SULLIVAN și C. J. HINDMAN, J. Am. Chem. Soc., 74, 6091 (1952)
4. P. MARONI și P. J. CALMON, Bull. Soc. Chim., 912 (1962)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНИЗАЦИОННЫХ КОНСТАНТ ИНДИКАТОРОВ МЕТИЛЬ
КРАСНОЙ И МЕТИЛЬ ОРАНЖ ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Краткое содержание

Графики полученные спектрофотометрическими данными, позволили определить ионизационные константы индикаторов: метиль красный, и метиль оранж.

Полученные результаты можно сравнить с уже опубликованными данными (К в кислой среде для метилкрасного $4,80 \cdot 10^{-4}$ и для метилоранж $1,30 \cdot 10^{-3}$).

LA DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'IONISATION DES INDICATEURS MÉ-
THILROUGE ET MÉTHILORANGE, PAR LA MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE,
EN UTILISANT LES PROCÉDÉS GRAPHIQUES

Résumé

Les auteurs ont appliqué la représentation graphique des dates spectrophotométriques pour déterminer les constantes d'ionisation des indicateurs méthilrouge et méthilorange.

Les résultats obtenus (la constante d'ionisation de méthilrouge, en milieu acide, a la valeur $4,80 \cdot 10^{-4}$ et celle de méthilorange, en même conditions, a la valeur $1,30 \cdot 10^{-3}$) sont comparable avec les valeurs trouvés dans la littérature chimique.

THE STUDY OF THE CHEMISORPTIVE PROPERTIES OF THE THIN GERMANIUM FILMS, THE GERMANIUM — HYDROGEN SISTEM

C. CONTESCU, I. SALAGEANU, D. FATU and E. SEGAL

The surface interaction of hydrogen with thin germanium films is studied by the method of the electrical resistance variation. The experiments were performed at the ambient temperature and at 77°K. The sense of the electrical resistance variation and the kinetic data are discussed. The character of the hydrogen chemisorptive forms is examined.

INTRODUCTION

Surface interaction between hydrogen and germanium has been studied in a number of works with relative contradictory results. For instance, after Tamaru and Boudart [1,2], the adsorption of hydrogen on germanium has an activated, irreversible and dissociative form. Moreover, germanium layers catalyse even the isotopical exchange $H_2 + D_2 = 2HD$. Law's researches [3] showed that the adsorption of hydrogen on germanium monocrystals is also dissociative. On the other hand, according to Green and Maxwell's researches, hydrogen, in molecular form, is not adsorbed on germanium powders [4]. Heiland reached the same conclusion, stating that molecular hydrogen does not influence the germanium surface electrical conductivity [5]. Only because the presence of an incandescent tungsten filament in a hydrogen atmosphere adjacent to the surface, the germanium surface conductivity increases due to the atomic hydrogen chemisorption. Rjanov and coworkers [6], Benett and Tompkins [7], Grant and Webster [8], Missman and Handler [9], obtained the same results.

The character of the surface interaction of hydrogen with germanium raises a number of problems. According to Heckelsberg's criterium [10], surface interaction between hydrogen, considered as an electron-donor gas, and germanium, which provides an intrinsic or type n conductivity, would be accompanied by an increase of the electrical conductivity. The results obtained by Maidanovskaia and Kirovskaja [11] concerning the adsorption of hydrogen on germanium powders do not agree with the stipulations based on the above mentioned criterium. Researches concerning the structure of germanium thin films pointed out that they provide a type p conductivity [12,13,14]. In such conditions, the results obtained by Heiland concerning the increase of the germanium surface conductivity are difficult to interpret. They are rather in accordance with Frankl's researches [15] which put in evidence the existence of some donor states on the surface of germanium thin films.

Taking into account:

- the great importance of germanium in techniques,
 - the essential modifications of its properties due to interaction with different gases,
 - the contradictory results concerning the character of this interaction, especially with hydrogen,
- in this paper a study of the chemisorptive properties of germanium thin films in interaction with hydrogen is presented. The modifications introduced by chemisorption in the thin films structure have been studied by means of the electrical resistance variation method.

EXPERIMENTAL

Description of the experimental device.

The experimental device includes (fig. 1):

1. the vacuum equipment, consisting of a rotary oil pump (1), a diffusion pump (2) and liquid nitrogen traps (3). Pressure measurement was done by means of a Penning vacuummeter (4).

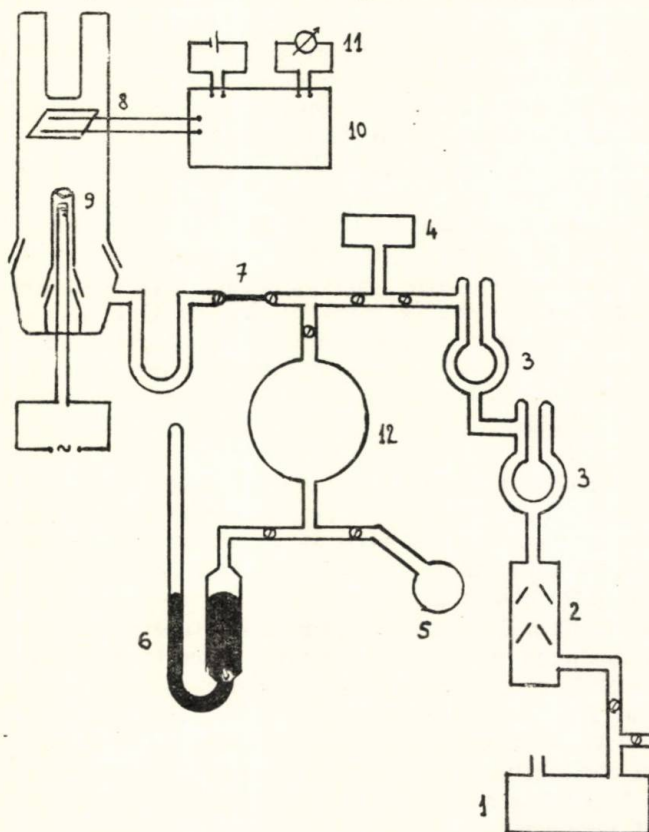


Fig. 1. The experimental device. 1-rotary oil pump; 2-diffusion pump; 3-liquid nitrogen traps; 4-vacuummeter; 5-container with metallic Pd; 6-mercury gauge; 7-capillary; 8-conductivity plate; 9-conical tungsten spiral; 10-Wheatstone bridge; 11-galvanometer; 12-spherical container.

2. The hydrogen controlled introduction device, including: a container with palladium (5) able to absorb molecular hydrogen, which can be used after that as a source of pure hydrogen; a mercury gauge (6) for measuring hydrogen pressure in the bulb; a system of capillars (7), for the introduction of constant volume gas samples.

3. The working cell, comprising: an optical polished glass plate (8), provided with two platinum conductors used to measure the deposited films conductivity; a germanium evaporation system, composed of a tungsten conical spiral electrically headed (9). The thin films electrical resistance has been measured by means of a type YTWK-1 Wheatstone bridge (10) and a galvanometer with a sensitivity of $7,25 \times 10^{-9}$ A/m/mm (11).

Working technique.

The thin germanium films were deposited in the following conditions which allowed to obtain clean surfaces:

- a residual gas pressure of 10^{-6} Torr
- preliminary outgassing of the support, filament and germanium crystals
- a great speed of deposition.

The deposition was performed at the ambient temperature, using pure polycrystalline germanium, and the films were annealed at 150°C to constant resistance. Pure hydrogen for experiments was obtained by desorption from palladium and was stored in the bulb (12), checking the pressure with the mercury gauge. The experiments were performed at a hydrogen pressure of 30–40 Torr.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Experiments of hydrogen chemisorption on germanium thin films were performed at ambient temperature and at 77°K . As a consequence of hydrogen chemisorption, an increase of the germanium thin films electrical resistance was put in evidence at both temperatures. For instance, figure 2 presents the electrical resistance variation of a germanium thin film with an $2,235 \times 10^5 \Omega$ initial resistance, during the hydrogen admission period at the ambient temperature.

To account for the variation sense of the germanium films electrical resistance due to their interaction with hydrogen, we shall consider three hypothesis whose validity will be discussed in the followings.

1. Let us assume that germanium thin films provide a type p conductivity. In such conditions, as a result of the adsorption and ionization in the adsorbed phase of hydrogen, positive charged surface formations are obtained, as well as electrons which partially annul the positive holes, the phenomenon being followed by a decrease of the electrical conductivity. This behaviour of the films is in accordance with Heckelberg's criterium, as well as with our data concerning hydrogen chemisorption. According to the same criterium, the adsorption of a typical acceptor gas, as oxygen, should be accompanied by an increase of the germanium thin films electrical conductivity.

Indeed, as a result of its chemisorption, negative charged surface formations (O_2^{2-} , O_2^- etc.) are obtained, so that their charge increases the concentration of the holes and the electrical conductivity. However, the experiments show that oxygen interaction with germanium thin films leads to an increase of their electrical resistance too. Consequently, the proposed model can explain only unilaterally the chemisorptive properties of the germanium thin films.

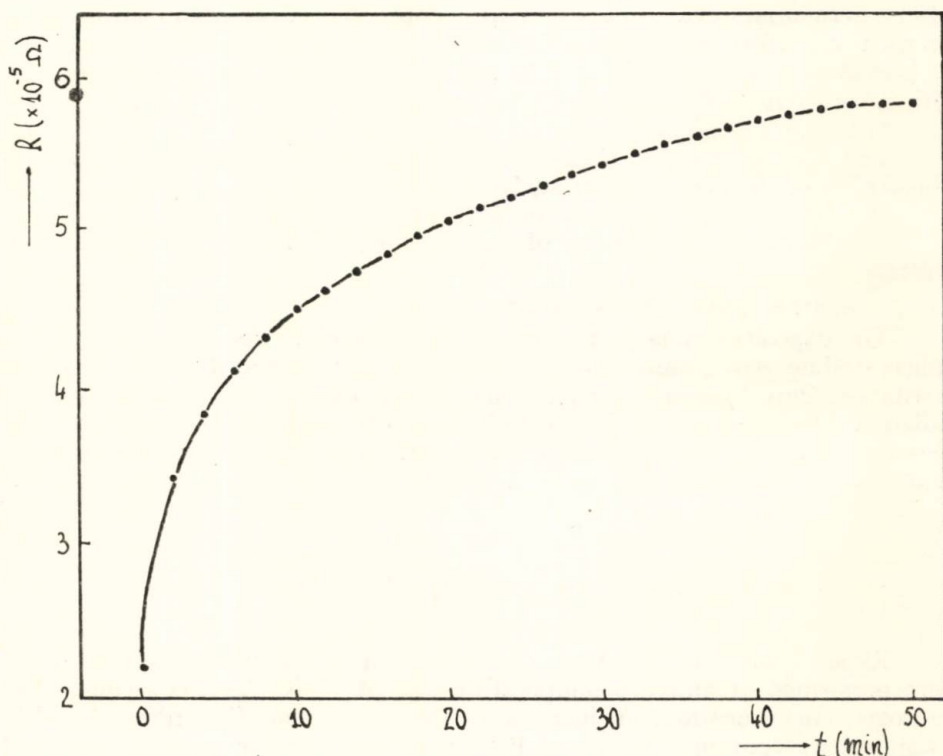
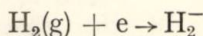


Fig. 2. The time development of a thin film electrical resistance with a $2,235 \times 10^5 \Omega$ initial value due, to the interaction with hydrogen.

2. Another hypothesis which could explain the electrical resistance increase of the germanium thin films resulting from their interaction with hydrogen and oxygen is based on the demetallization assumption, applied in the field of semiconductors [16]. The chemisorption leads to the removal from the electronic conductivity of some surface atomic layers of the germanium films. The phenomenon is due to the involving of the surface atoms in the surface combinations formed as a result of chemisorption. The idea of considering the demetallization assumption has been suggested by the analogy between the interaction donor gas — germanium with type n or intrinsic conductivity and donor gas — metal. This hypothesis can explain the electrical resistance variations of the germanium thin films owed to their

interaction with hydrogen. According to the same hypothesis, the adsorption of any gas would lead to an increase of the adsorbent electrical resistance, independently of the donor or acceptor character of the adsorbed gases. By studying the modification of the germanium thin films electrical resistance due to hydrazine chemisorption, it has been pointed out that the variations which appear in this case are negative /17/. A brief analysis of the demetallization assumption applied to the interaction of gases with germanium thin films allows to establish that this hypothesis is neither suited for an adequate description of all the experimentally studied surface interactions.

3. The third hypothesis that can be taken into consideration in view of explaining the behaviour of germanium thin films during their surface interaction with different gases, is based on the fact that, in certain conditions, germanium surface is provided with donor type levels /15/. In these conditions, due to hydrogen interaction with the electrons from the occupied donor levels or from the conduction band, negative charged surface molecular formations appear, according to the reaction:



The phenomenon is completely compatible with the electrical resistance increase due to hydrogen and oxygen chemisorption, as well as with the electrical resistance decrease owing to hydrazine chemisorption, if it is supposed to be adsorbed with the nitrogen electron doublet directed toward the surface. Hydrogen induces such electron acceptor effects due to its chemisorption also on other semiconductor films, for instance zinc oxide ones /18/.

On the basis of the above mentioned facts we conclude that this last hypothesis is the most compatible with the experimental data concerning the interaction between gases and germanium thin films.

Furthermore, we shall analyse the information given by the kinetic study of the surface interaction between germanium thin films and hydrogen. Assuming that the electrical resistance saturation value corresponds to the saturation of the surface with a monolayer, the coverage θ can be written by means of the formula:

$$\theta = \frac{R - R_0}{R_\infty - R_0} \cdot \frac{R_\infty}{R} \quad (1)$$

where: R — current value of the electrical resistance

R_0 — initial value of the electrical resistance

R_∞ — final value of the electrical resistance

The time development of the hydrogen chemisorption on the thinnest germanium thin films ($R_0 = 5,76 \times 10^6 \Omega$) at the ambient temperature is satisfactorily described by the kinetic equation:

$$\theta = 1 - e^{-kt} \quad (2)$$

established in the hypothesis of a homogeneous surface and a nondissociative chemisorption /19/. The validity of the equation (2) is illustrated in fig. 3.

To demonstrate that the adsorption is nondissociative, the following kinetic equation has been tried:

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (3)$$

This equation has been established in the hypothesis that the adsorption is dissociative and takes place on a homogeneous surface. As it results from table 1, the experimental data do not verify the equation (3).

We conclude that the surface of the thinnest films is homogeneous with respect to the chemisorptive properties and that the chemisorption is nondissociative. The homogeneous character of the surface is probably due to the fact that the thin films thickness is inferior to the screening thickness.

The fact that the time development of the chemisorption on thicker films ($R_0 = 2,235 \times 10^5 \Omega$ and $R_0 = 6,52 \times 10^2 \Omega$) is well described by a specific equation of the chemisorption on nonhomogeneous surfaces supports the above mentioned conclusion. This equation has the following integral form:

$$\theta = k \ln t + C \quad (4)$$

which is a variant of Roginsky-Zeldovich-Elovich equation [19]. The validity of this equation is illustrated in figures 4 and 5.

The distribution law of the adsorption centres as a function of the activation energies corresponding to the equation (4) is:

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} = \text{const.}$$

where ρ is the distribution function of the adsorption centres dN is the number of centers corresponding to the values of the activation energy from the $(E, E + dE)$ interval. As the nonhomogeneous surfaces characterized by a distribution law (5) are "uniform nonhomogeneous", we deduce that germanium thin films are provided with such a type of surfaces.

At the ambient temperature, hydrogen chemisorption on thin germanium films was proved to be irreversible.

The admission of hydrogen on germanium thin films at $77^\circ K$ leads also to an increase of their electrical resistance. Contrary to the case of an adsorption at ambient temperature, the period of the surface saturation is much shorter. The evacuation of the film at the same temperature is accom-

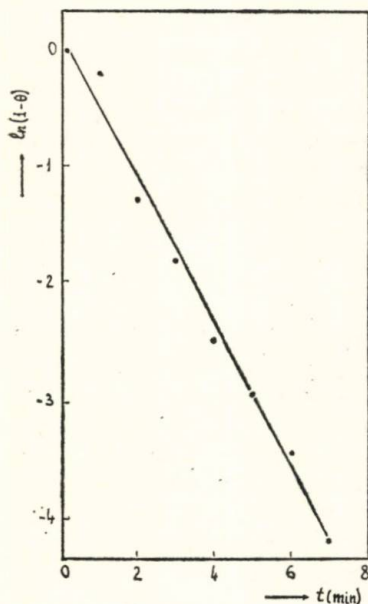


Fig. 3. The checking of the equation (2) in the case of a thin film with a $5,76 \times 10^6 \Omega$ initial resistance.

TABLE 1

The Checking of the equation (3) with the experimental data for hydrogen adsorption on germanium thin films ($R_0 = 5,46 \times 10^6 \Omega$) at the ambient temperature.

t (min)	θ	$\frac{1}{t} \cdot \frac{\theta}{1 - \theta}$ (min^{-1})
1	0,18	0,22
2	0,74	1,42
3	0,85	1,89
4	0,92	2,87
5	0,95	3,80
6	0,97	5,70

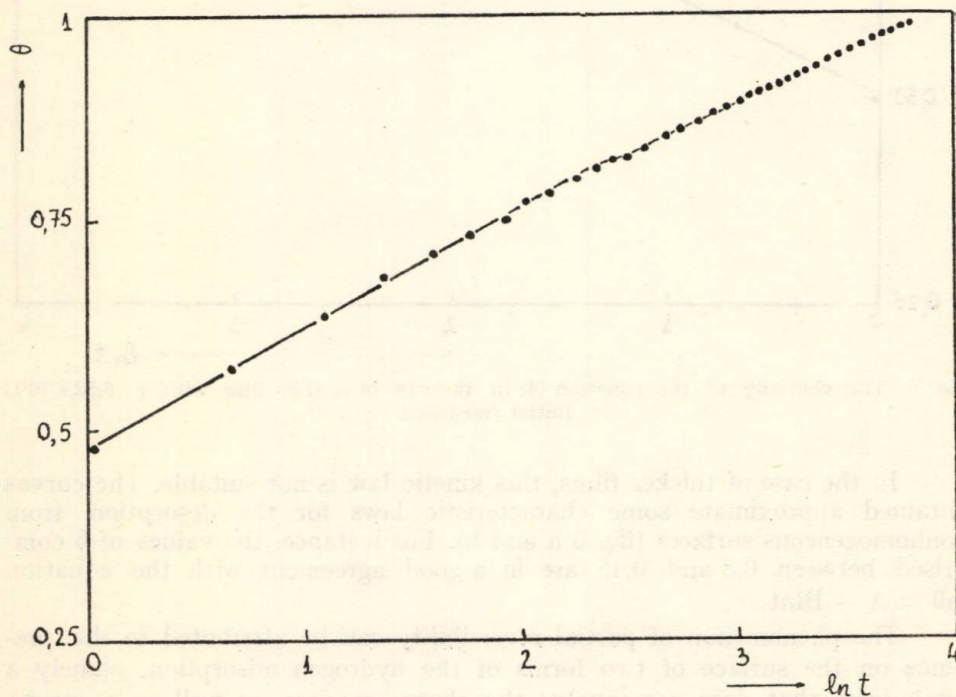


Fig. 4. The checking of the equation (4) in the case of a thin film with a $2,235 \times 10^6 \Omega$ initial resistance.

panied by an increase of the electrical resistance to a value that remains superior to the initial value. Consequently, the phenomenon is partially irreversible, as it results from fig. 6.

In the case of thinnest films, the time development of the desorption is satisfactorily described by the equation:

$$\theta = e^{-kt} \quad (6)$$

which can be deduced in the hypothesis of a homogeneous surface and a non-dissociative adsorption (fig. 7).

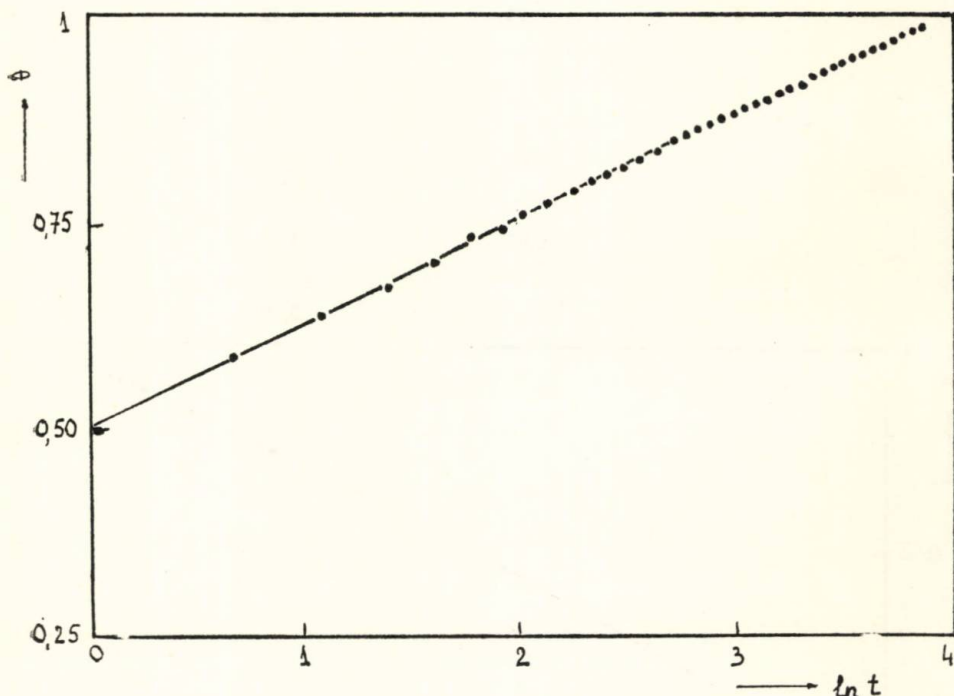


Fig. 5. The checking of the equation (4) in the case of a thin film with a $6,52 \times 10^2 \Omega$ initial resistance.

In the case of thicker films, this kinetic law is not suitable. The curves obtained approximate some characteristic laws for the desorption from nonhomogeneous surfaces (fig. 8 a and b). For instance, the values of θ comprised between 0,8 and 0,45 are in a good agreement with the equation $\ln \theta = A - B \ln t$.

The phenomenon of partial reversibility can be attributed to the presence on the surface of two forms of the hydrogen adsorption, namely a weak form that does not involve the charge carriers, as well as a strong acceptor form. The electrical resistance increase is due both to the adsorp-

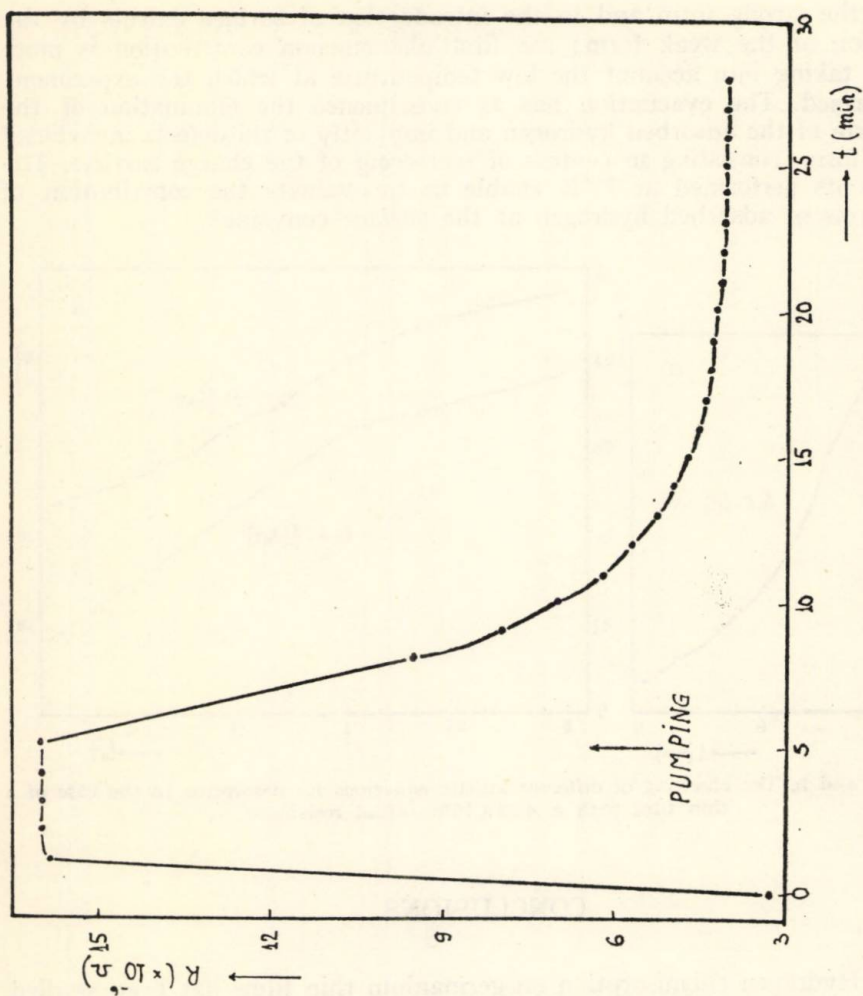


Fig. 6. The electrical resistance variation of a germanium thin film with a $3.24 \times 10^4 \Omega$ initial resistance during hydrogen adsorption and desorption at 77 K.

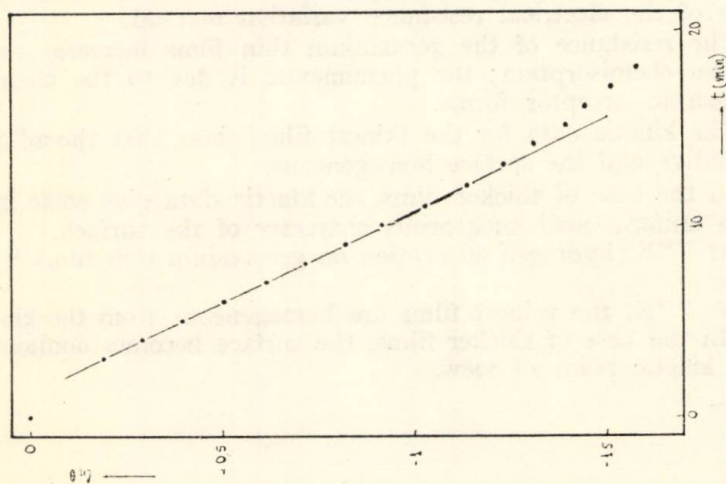


Fig. 7. The checking of the equation (6) in the case of desorption from a germanium thin film with a $3.24 \times 10^4 \Omega$ initial resistance.

tion of the strong form and to the introduction of surface defects by the adsorption of the weak form; the first phenomenon contribution is more reduced taking into account the low temperature at which the experiment is performed. The evacuation has as consequence the elimination of the weak form of the adsorbed hydrogen and implicitly of the defects introduced by this form, consisting in centers of scattering of the charge carriers. The experiments performed at 77°K enable us to evaluate the contribution of both forms of adsorbed hydrogen at the surface coverage.

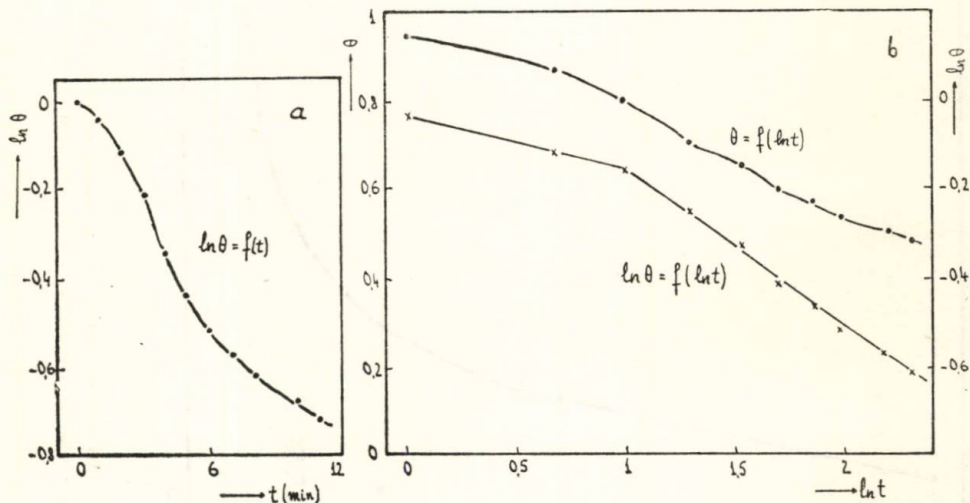


Fig. 8. a. and b. The checking of different kinetic equations for desorption in the case of a thin film with a $4,79 \times 10^2 \Omega$ initial resistance.

CONCLUSIONS

1. Hydrogen chemisorption on germanium thin films has been studied by means of the electrical resistance variation method.
2. The resistance of the germanium thin films increases as a result of hydrogen chemisorption; the phenomenon is due to the chemisorption of hydrogen in acceptor forms.
3. The kinetic data for the thinnest films show that the adsorption is nondissociative and the surface homogeneous.
4. In the case of thicker films, the kinetic data give some indications about the uniform nonhomogeneous character of the surface.
5. At 77°K, hydrogen adsorption on germanium thin films is partially reversible.
6. At 77°K, the thinnest films are homogeneous from the kinetic point of view. In the case of thicker films, the surface becomes nonhomogeneous from the kinetic point of view.

BIBLIOGRAPHY

1. K. TAMARU AND M. BOUDART, *Adv. Catalysis*, **9**, 699 (1957)
2. K. TAMARU, *J. Phys. Chem.*, **61**, 677 (1957)
3. J. T. LAW, *J. Phys. Chem.*, **59**, 543 (1955)
4. M. GREEN AND K. H. MAXWELL, *J. Phys. and Chem. Solids*, **11**, 195 (1959)
5. G. HEILAND, *Uspekhi fiz. Nauk*, **82**, 325 (1964)
6. A. V. RJANOV, L. V. LUTEVICI and I. G. NEIZVESTNÎI, *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, **3**, 437 (1969)
7. M. J. BENNETT and F. G. TOMPKINS, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 816 (1962)
8. J. T. P. GRANT and D. S. WEBSTER, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3129 (1968)
9. R. MISSMAN and P. HANDLER, *J. Phys. and Chem. Solids*, **8**, 109 (1959)
10. L. HECKELSBURG, G. C. BAILEY and A. CLARK, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1373 (1955)
11. L. S. MAIDANOVSKAIA and I. A. KIROVSKAIA, *Kinetika i Kataliz*, **5**, 1049 (1964)
12. P. HANDLER and W. PORTNOY, *Phys. Rev.*, **116**, 516 (1959)
13. R. GRIGOROVICI, N. CROITORU and A. DEVENYI, *Rev. Roumaine Phys.*, **11**, 869 (1966)
14. V. F. KISELEV, *Poverhnostnie iavleniia v poluprovodnikah i dielektrikah*, Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1970, p. 259
15. D. R. FRANKL, *Surf. Sci.*, **4**, 201 (1966); **6**, 334 (1967)
16. W. M. H. SACHTLER and G. J. H. DORGELO, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **25**, 69 (1960)
17. D. FĂTU and E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 183 (1969)
18. MIHAELA CONSTANTINESCU and E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 801 (1971)
19. S. Z. ROGHINSKI, *Adsorbtiia i kataliz na neodnorodnih poverhnostiah*, Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Moskva, Leningrad, 1948, p. 112

27—XII—1971

Chair of Kinetic Theory of Matter
and Chemical Kinetics

LES SPECTRES INFRA-ROUGES DES QUELQUES SYSTÈMES BINAIRES: ACIDE ALIPHATIQUE — AMINE AROMATIQUE

A. STRATULA-CIOBANU et R. ELIESCU-DRAGAN.

On a étudié les spectres infra-rouges de quelques systèmes binaires du type amine aromatique — acide aliphatique, à savoir: γ -pycoline — acide formique et γ -pycoline — acide butyrique.

En comparant les spectres obtenus avec ceux des composantes pures, on fait des considérations et on apporte des preuves à l'appui de l'idée de la formation des complexes, ainsi que sur la nature de la liaison.

Des recherches antérieures [1—4] ont montré que les acides ($C_1 - C_4$) et les amines aromatiques (la pyridine, les α , β , et γ -pycoline) forment des complexes moléculaires du type base protonée ou base associée.

L'étude des spectres infra-rouges de ces systèmes, elle aussi, apporte des arguments à l'appui de l'idée de la formation des complexes, puisque dans le cas de l'existence d'une interaction chimique entre les deux composants, on observera des déplacements des fréquences des oscillations des groupes existantes, comme l'apparition de nouvelles fréquences dans le spectre.

Ainsi, on a étudié les spectres des mélanges binaires de γ pycoline avec acide formique et acide butyrique par comparaison avec les spectres des composants pures [5—7].

Les spectres infra-rouges ont été enregistrés à l'aide d'un appareil UR-20, en utilisant une cuve KRS-5 de 0,02 mm.

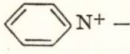
Pour les systèmes mentionnés on a réalisé des essais avec des rapports acide — amine de 1 : 9, 2 : 8 et leurs inverses.

On a choisi les acides formique et butyrique, puisque des constatations antérieures ont montré que l'acide formique (à grande constante d'acidité) réalise des combinaisons du type base protonée et l'acide butyrique (à petite constante d'acidité) réalise des combinaisons du type base associée.

Les données spectrales pour la combinaison acide formique — γ pycoline à grandes concentrations d'acide et à grandes concentrations d'amine (fig. 1 et 2, tableau 1, a et b) conduisent aux constatations qui suivent:

Une série de fréquences apparaît à 800, 810, 1000—1100, 1210 cm^{-1} (fig. 1 et 2, tableau 1, a et b), fréquences que nous avons attribué à la γ -pycoline [5].

TABLEAU No. 1

No.	Groupe ment	a, cm^{-1}	b, cm^{-1}
1	γ - pycoline	800, 810, 1000 — — 1 100, 1 190—1 210	810, 1 000—1 100, 1 210, 1 613 prononce
2	OH, C—O—, COOH (dim)	1 390, 1 400	1 380, 1 422
3	—COO—  N ⁺ —	1 520, 1 560—1 580	—
4	C=O (dim.)	1 730	1 720
5	O—H— .. —O— O—H— .. —N—	2 800—3 300	2 850—3 100

En outre, les fréquences caractéristiques à la γ -pycoline, au groupement —C—O— et —OH, comme au groupement COOH dimérisé, qui devraient apparaître à 1300, 1420 et 1440 cm^{-1} , se superposent et se déplacent entre 1390—1400 cm^{-1} (tableau 1, a) et 1380—1422 cm^{-1} (tableau 1, b)

Dans le spectre de la γ -pycoline [5], apparaît une bande large à plusieurs maximums entre 1350—1650 cm^{-1} , le plus prononcé étant situé à 1625 cm^{-1} .

Dans le spectre du système γ -pycoline — acide formique apparaissent quelques maximums très peu prononcés à 1510, 1560—1580 cm^{-1} , pendant

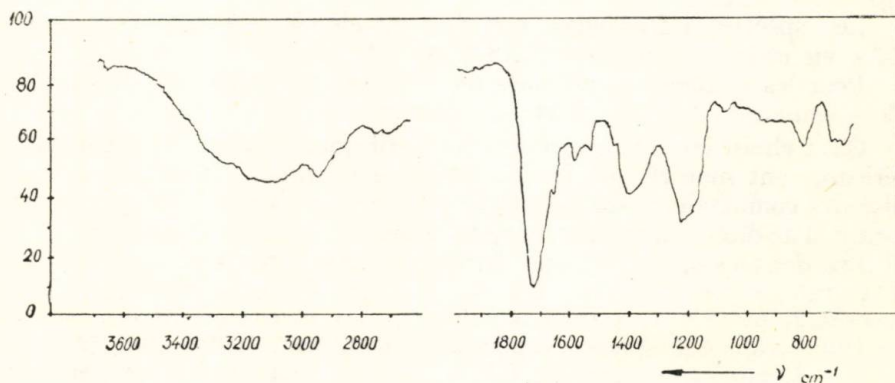


Fig. 1

que la bande large et accentuée caractéristique à la γ -pycoline a complètement disparu.

Nous avons attribué les maximums qui apparaissent entre 1510 et 1560–1580 cm^{-1} à la formation des paires d'ions $-\text{COO}^-$ et à l'ion pycolinium — (généralement l'ion carboxilate présente des fréquences contenues

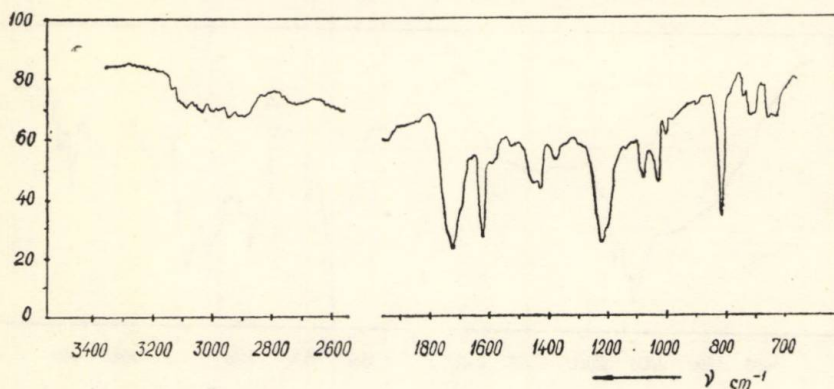


Fig. 2

dans le domaine 1550–1600 cm^{-1}), fait qui argumente la formation à priorité de la base protonée. La bande de 1625 cm^{-1} a complètement disparu.

De plus, ces fréquences n'apparaissent pas dans le spectre des systèmes riches en amine (fig. 2).

Tout de même, il faut mentionner que pour le système γ -pycoline — acide formique, aux concentrations élevées de γ -pycoline (fig. 2, tableau 1 b) apparaît une fréquence typique à la γ -pycoline à 1615 cm^{-1} , déplacée par rapport à 1625 cm^{-1} ; ceci vient à l'aide de l'hypothèse qu'aux concentration élevées d'amine se forment particulièrement des complexes du type base associée. Nos observations sont en concordance avec les constatations faites par des autres chercheurs [6,8,9].

À 1730 cm^{-1} et respectivement à 1720 cm^{-1} , dans les systèmes riches en acide, comme dans celles riches en amine, apparaissent les bandes caractéristiques au groupement carbonile, associé en dimère.

Ce fait plède pour une combinaison du type AnB, dans laquelle $n = 2$ [1, 2, 3].

La bande typique pour le groupement carbonile associé apparaît à 1710 ± 10 cm^{-1} [6].

Entre 2845–3300 cm^{-1} (fig. 1) et 2850–3100 cm^{-1} (fig. 2) apparaissent deux bandes larges. Nous avons attribué ces deux bandes aux associations acide — acide et acide — amine; les acides associés présentent des fréquences caractéristiques entre 2500–3300 cm^{-1} . Le déplacement entre 2800–3300 cm^{-1} (fig. 1) et 2850–3100 cm^{-1} (fig. 2) plède pour l'association acide — amine [7, 9, 10].

Aux concentrations élevées d'acide (fig. 1) apparaît une bande large dans un grand domaine, fait déterminé par les fortes associations acide-acide et acide — amine.

Aux petites concentrations d'acide, la bande s'étend sur un domaine plus réduit, puisque l'association acide — acide se produit en plus petite mesure, les associations acide — amine étant prédominantes.

Dans le cas du système acide butyrique — γ -pycoline (tableau 2, a et b, fig. 3 et 4), apparaissent, comme au système précédent, les fréquences

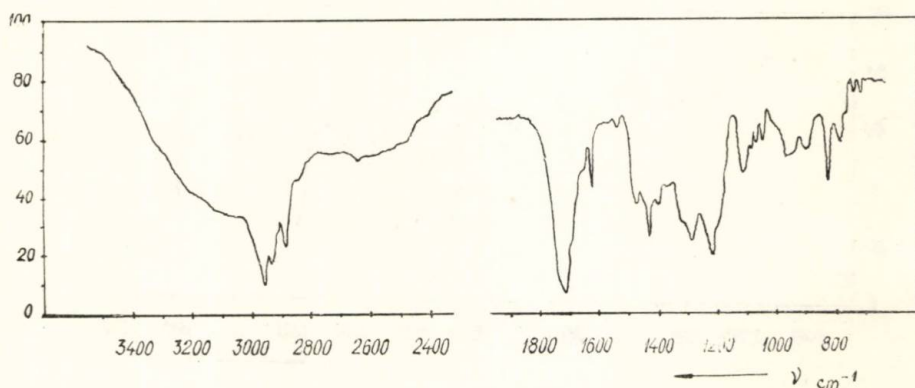


Fig. 3

caractéristiques à la γ -pycoline à 812, 1000–1100 cm^{-1} et 810, 1000–1100 cm^{-1} (tableau 2, a et b).

De plus, les fréquences caractéristiques à la γ -pycoline [5], et spécialement à l'acide butyrique, qui devraient apparaître à 1090, 1290, 1300, 1390 et 1430 cm^{-1} [7], se superposent et se déplacent, elles apparaissant dans le spectre à 1100, 1212, 1290 et 1420 cm^{-1} (fig. 3) et à 1100, 1212, 1290, 1360 et 1422 cm^{-1} (fig. 4).

TABLEAU No. 2

No.	Groupement	a, cm^{-1}	b, cm^{-1}
1	γ — pycoline	812, 1000–1100, 1212 1622 faible	819, 1000–1100, 1212 1612
2	γ — pycoline et acide butyrique	1290 1420	1290 1360 faible 1422
3	C = O (dim)	1720	1724
4	O—H ... O— O—H ... N—	2800–3300 avec satellites a: 2880, 2945, 2975	2850–3100 avec satellites à: 2880, 2930, 2975

Les bandes caractéristiques à l'ion carboxilate et au γ -pycolinium, qui ont apparu dans le système à acide formique à 1510, 1560 et 1580 cm^{-1} , n'apparaissent plus dans ce système; on constate en change une diminution prononcée de la fréquence de 1625 cm^{-1} , sans qu'un déplacement sensible ne se soit produit, apparaissant une bande très faibles à 1622 cm^{-1} (fig. 3)

Pour les systèmes dont la concentration en γ -pycoline est élevée (fig. 4), apparaît un déplacement de la valeur du maximum d'absorbtion de 1625 cm^{-1} à 1612 cm^{-1} (sans une diminution sensible de l'intensité).

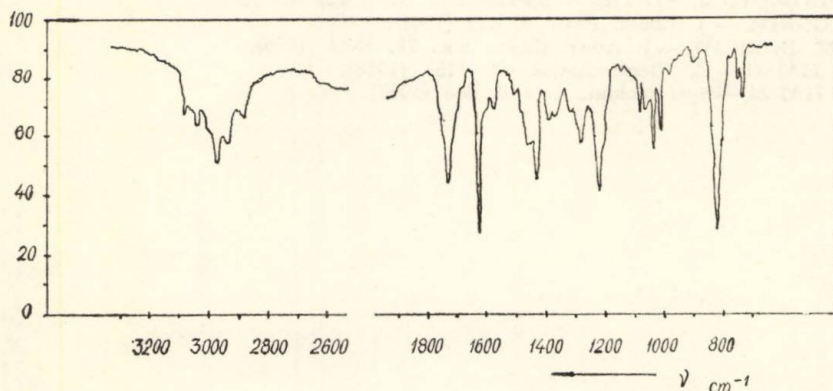


Fig. 4

A 1720 et 1724 cm^{-1} (fig. 3, respectivement fig. 4), apparaissent les bandes caractéristiques au groupement carbonile, associé en dimère [6].

Le déplacement des bandes de 1625 cm^{-1} , bandes caractéristique à la γ -pycoline, à 1622 cm^{-1} , respectivement à 1612 cm^{-1} , comme l'apparition des bandes à 1720 et 1724 cm^{-1} , bandes typiques au groupement carbonile associé en dimère, plède pour la formation des complexes du type base associée.

Par la suite, on constate l'apparition de quelques larges bandes d'absorbtion entre 2800—3300 cm^{-1} (fig. 3) et 2850—3100 cm^{-1} (fig. 4) à de nombreux satellites à 2880, 2845, 2975 cm^{-1} (fig. 3) et 2880, 2930 et 2975 cm^{-1} (fig. 4). Les deux bandes étendues sur un grand domaine avec les satellites mentionnés ont été attribuées aux associations acide — acide, acide — amine [11].

Pour conclure, les recherches effectuées mettent en évidence la formation des combinaisons moléculaire du type base associée, comme du type base protonée de formule AnB , où $n = 2$.

Nous remercions Mme Maria Mocanu-Paraschiv, (chercheurs scientifique I.F.A.) pour l'aide accordée dans la réalisation des spectres en infra-rouge.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. STRĂTULĂ-ANGELESCU et A. STRUTENSCHI — An. Univ. Buc., Chimie XVII (1) 73 (1968).
2. A. STRĂTULĂ-ANGELESCU et R. ELIESCU — An. Univ. Buc., Chimie XVIII (1) 123 (1969).
3. A. STRĂTULĂ-CIOBANU et R. ELIESCU — An. Univ. Buc., Chimie XIX (2) 75 (1970).
4. A. STRĂTULĂ-CIOBANU, A. NICOLAE et R. ELIESCU — paraitra dans An. Univ. Buc.
5. D. A. LONG et F. S. MURFIN — Trans Faraday Soc. 53, 1171 (1957).
7. M. AVRAM et GH. D. MATEESCU — Spectroscopia în infraroșu, București (1966).
6. D. HADZI et M. PINTAR — Spectrochim. Acta 12, 162 (1958).
8. W. GORDY — J. Chem. Phys. 9, 215 (1941).
9. G. M. BORROW — J. Amer. Chem. Soc. 78, 5802 (1956).
10. D. HADZI — Z. Electrochemie 62, 1157 (1958).
11. D. HADZI — Spectrochim. Acta 9, 263 (1957).

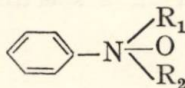
OXIDATION OF AROMATIC AMINES. III OXIDATION OF DIMETHYLANILINE WITH SODIUM CHLORITE

M. ALBERT, AURELIA MEGHEA and CLAUDIA PANAIT

The oxidation reaction of dimethylaniline with sodium chlorite has been studied within the whole pH range and three various reaction type have been outlined. The kinetics of the phase corresponding to the pH = 5–8 has been spectrophotometrically followed and it has been found that it is of order II with respect to the amine, with $K_{II} = 0.154 \pm 0.004 \text{ sec.}^{-1} \text{M}^{-1}$. The reaction order $n = 2$ has been also found by the method of fractionation times. The complex character of the reaction is also emphasized by the fact that its mechanism is also influenced by the volume wherein this is developing.

Oxidation of thertiary aromatic or arylaliphatic amines may occur in two different ways according to the nature of the oxidizer.

1 — oxidizers of the type: permonosulphuric acid (Caro's acid), perbenzoic acid, hydrogen peroxide a.s.o. which operate by an electrophilic attack on the nitrogen leading to relatively stable amino-oxides of the form:



2 — oxidizers of the type: PbO_2 , MnO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 , Fe^{3+} etc. which act by dehydrogenation at one of the substituents. Among these, according to our opinion [1], we can also consider sodium chlorite.

In the case of dimethylamine, that is also the object of our study, dehydrogenation may occur in the *para* position, of the aromatic nucleus followed by the quik tail-to-tail coupling and accompanied by the formation of tetra substituted benzidine, as it has been first established by Lauth [2]. The process grows more intricate by the fact that substituted benzidines react more easily than the initial amine in the presence of the oxidizer in excess, the same coloured compounds being formed whose structures have not been wholly elucidated so far.

The research carried out by Herbst and Thomas [3] on N-alkly and N,N-dialkyl aniline with maganese dioxide has led another hypothesis on the oxidation process: whether we have to do with the introduction of oxygen into the amine molecule, or with the extraction of hydrogen the attack would no longer occur on the nitrogen atom — blocked by the three substituents — but on one of the neighbouring carbon atoms from the alkyl chains.

According to the above authors oxidation can take place in three ways:

- a) amide formation
- b) dealkylation accompanied by the formation of a secondary amine and of an aliphatic aldehyde
- c) dehydrogenation followed by the oxidative breaking of the resulting enamine.

The great variety of compounds obtained in different conditions makes highly difficult to study the mechanism of this oxidation reaction; such difficulties have been also encountered by us during the investigation of dimethylamine with sodium chlorite, initiated by us within some wider concerns regarding the oxidation of aromatic amines with various oxidizers [1, 10].

Along the same line we may quote the most valuable research of Saunders and Naylor [4] on the oxidation of dimethyl amine with hydrogen peroxide, enzymatically catalysed by peroxidase.

The authors have succeeded in identifying and characterizing part of the oxidation products of DMA, and have simultaneously advanced a most interesting scheme of the mechanism, that may constitute the starting point for further works.

In order to elucidate the oxidation mechanism of DMA, kinetic studies have been carried out with Caro's acid [5] — oxidation at the amino-oxide as well as electrochemical studies (6—9) — the results obtained by this last pathway being interpreted in terms of a mechanism similar to that set forth by Saunders.

Starting from existing literature data, sparing and sometimes a matter of controversy, we aimed at bringing new data in order to elucidate the mechanism of this process. Some results obtained by us on oxidizing dimethylamine with sodium chlorite in a spectrophotometrical way, are shown in the present paper:

EXPERIMENTAL DATA

1. Influence of pH

pH measurements on some solutions with a great excess of sodium chlorite 1M (100 times) as against DMA 10^{-4} M, have been carried out with a pH-meter MV-11 with glass electrode. The pH variation within 2—12 have been achieved with a HCl 1 M solution. The reaction is strongly influenced by pH as it results from the following scheme:

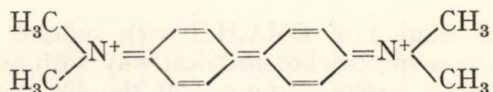
pH	Colour
≤ 4	Yellow
5 — 8	Violet
≥ 9.5	Blue

- at a strongly acid pH the colour is yellow
- in the weakly acid-neutral range, the initially yellow reaction mixture immediately turns pink-violet, and slowly (within 3–4 hrs) becomes violet, then brown-red and passing through various shades, changes its colour until becoming yellow after 3–4 days;
- at an alkaline pH the initially colourless reaction mixture, turns blue and gradually becomes more intense. The blue colour is kept for a long time which points to a stabilization of the compound under the given conditions.

The change in the reaction development, function of pH, might be due, in our opinion, to the action of some varied oxidizing species as well as to the change in the attack point of the amine molecule.

As show in [10], sodium chlorite may oxidize, according to the pH, the following species: ClO_2 , ClO_2^- , ClO_3^- .

The attempts to oxidize dimethylamine chlorhydrate with chlorine dioxide have led to an yellow colouration converted into orange, and which is assigned to tetramethylbenzidine in its oxidized form



We have, therefore, assumed that the yellow stage noticed on the DMA. HCl oxidation with sodium chlorite at a strongly acid pH (≤ 4) is brought about by the action of chlorine dioxide arising in these conditions (the statement is also supported by the release of some gas bubbles accompanying the process).

On the other hand, from the DMA. HCl reaction with potassium chlorite the reaction mixture keeps colourless for several days, thus pointing to the fact that the ClO_3^- ion cannot possibly be involved in the amine oxidation accompanied by the formation of colour phases. It thus becomes obvious that, the blue phase, characteristic of the alkaline medium (pH > 9, where there are also ClO_2^- and ClO_3^- ions) is due to the DMA. HCl oxidation by the ClO_2^- ion. In a further contribution we shall analyse this compound, we shall follow the kinetics of this phase and, if possible, the analytical applications, too.

— The violet phase which has been minutely studied in the present paper, appears as a natural and weakly acid pH range (5–8), where the oxidizing species may be the chlorine dioxide or the chlorite ion, thus bringing about a radicalic i.e. ionic mechanism.

To establish this mechanism we have initiated the kinetic study of the violet phase, which is a complex reaction in itself. Thus, even on the addition of reactanrs, the initially colourless reaction mixture, turns firstly yellow, then loses its colour within a few seconds; afterwards the pink-violet phase appears, which slowly turns to violet within 3–4 hrs. The formation of the violet product, is consequently preceded by one or serveral quik reactions.

To study the kinetics of this complex reactions we have adopted some simplifying conditions:

— We have considered the reaction corresponding to the obtainment of the violet product as the most slow and therefore rate-determined reaction during this process.

— Since the reactions prior to the violet phase are quick, we have used the approximation of the stationary states considering thus, that the concentration of the violet product is directly dependent upon concentration of the initial substances.

— To decrease the reaction order we have used a great excess of sodium chlorite (about 100 times) whose concentration may be thus considered constant throughout the reaction.

2. Kinetical data

a) Determination of the rate constant

The oxidation reaction of DMA.HCl with sodium chlorite has been kinetically followed in a spectrophotometrical way with an Elpho 2 spectrophotometer. Measurements were performed at the 496 nm wavelength, corresponding to the absorption maximum of the violet compound.

Table 1 shows that the values of the rate constants, calculated for each initial amine concentration verify the kinetic equation of a reaction of the pseudo-order I.

TABLE 1

$10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	$2 \times 10^{-3}\text{M}$	$3 \times 10^{-3}\text{M}$	$4 \times 10^{-3}\text{M}$
K_{15}'	4.603	5.825	9.625
K_{30}'	3.761	4.637	7.380
K_{45}'	2.762	4.701	6.297
K_{166}'	2.482	4.277	5.383
K mean	3.002	4.540	6.339

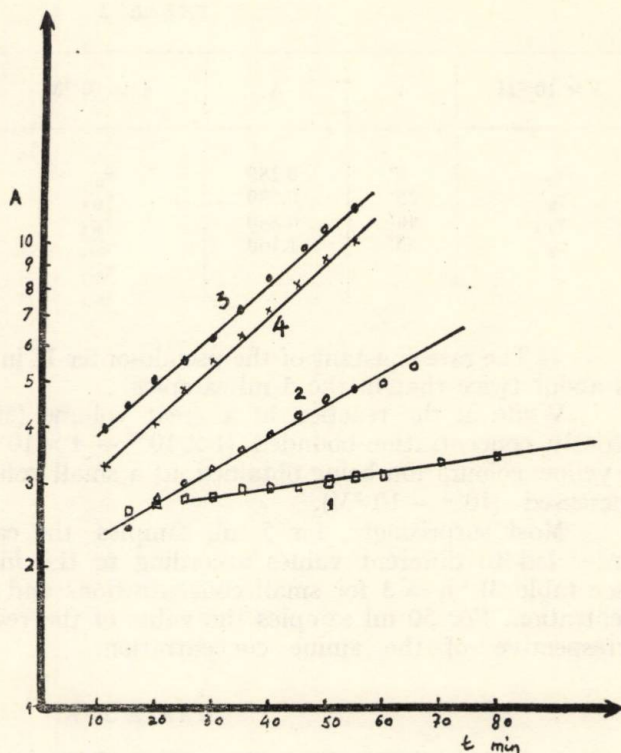
The same also results from the linearity of the curves: the logarithm absorbance time (at various amine concentrations) represented in figure I.

However, since the rate constants of the pseudo-order one dependent upon the initial amine concentrations, we have calculated the pseudo-order II constant

$$K_{II} = \frac{K_I}{C} = 0.154 \pm 0.004 \text{ sec.}^{-1}\text{M}^{-1}$$

Fig. 1

1. — 0.5 ml DMA HCl 10^{-1} M +
+ 1 ml HCl 1 M +
+ 10 ml NaClO₂ 1 M +
+ 38.5 ml H₂O.
2. — 1 ml DMA HCl 10^{-1} M +
+ 1 ml HCl 1 M +
+ 10 ml NaClO₂ 1 M +
+ 38 ml H₂O
3. — 1.5 ml DMA HCl 10^{-1} M +
+ 1 ml HCl 1 M +
+ 10 ml NaClO₂ 1 M +
+ 37.5 ml H₂O
4. — 2 ml DMA HCl 10^{-1} M +
+ 1 ml HCl 1 M +
+ 10 ml NaClO₂ 1 M +
+ 37 ml OH₂



b) *Determination of the reaction order.*

The calculation of the rate constant shows that the reaction is of order II against dimethylamine.

We have found again the same reaction order by using the method of fractionation times, according to relation

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{\tau_1}{\tau_2}}{\lg \frac{A_1}{A_2}}$$

where: τ — fractionation time, [A — absorbance time]

In table 2 are listed the absorbances and the fractionation times for two amine concentrations

The numerous observations and data on this oxidation reaction in various conditions have also pointed to another phenomenon: the reaction is developing quite differently also in accordance with the volume while maintaining all other parameters constant.

TABLE 2

$3 \times 10^{-2}\text{M}$	t	A	$4 \times 10^{-3}\text{M}$	t	A
τ_0	2'	0.280	τ_0	2'	0.160
$\tau_{2/1}$	25'	0.549	$\tau_{2/1}$	15'	0.339
$\tau_{3/1}$	40'	0.840	$\tau_{3/1}$	25'	0.481
$\tau_{4/1}$	55'	1.160	$\tau_{4/1}$	35'	0.628
			$\tau_{6/1}$	55'	1.00
			$\tau_{6/1}$	75'	1.27

— The rate constant of the pseudo-order II in samples brought to 50 ml is about twice that in the 5 ml samples.

While in the reaction at a great volume (50 ml) the violet phase is strictly concentration-bounded ($1 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-3}\text{M}$) beyond these limits a yellow colouration being obtained, at a small volume this domain is greatly increased ($10^{-3} - 10^{-2}\text{M}$).

Most surprisingly, for 5 ml, samples, the calculation of the reaction order led to different values according to the initial amine concentration (see table 3) : $n = 3$ for small concentrations and $n \rightarrow 2$ on increasing concentration. For 50 ml samples the value of the reaction order was clearly 2 irrespective of the amine concentration.

TABLE 3

Amine concentration	Reaction order
$2 \times 10^{-3}\text{M}$	3
$4 \times 10^{-3}\text{M}$	3
$6 \times 10^{-3}\text{M}$	2.3–2.4
$1 \times 10^{-2}\text{M}$	2

The small volume samples behaved quite differently if in closed or open vessels, while great volume samples behaved identically in similar conditions a fact that made us to present the data referring to the latter case.

We attempted to find an explanation for this different behaviour by the existence of some highly volatile component in the system, i.e. the chlorine dioxide.

At small volumes and in open vessels since the volatilization surface is great, the equilibrium $\text{ClO}_2 \rightleftharpoons \text{ClO}_2$ is shifted to the right, the concentration in the oxidizer decreases and leads to a change in the development of the reaction. For 10 times greater samples the reaction proceeds mainly inside the solution, the equilibrium is somewhat disturbed by the surface so that in both cases no changes will occur.

We also notice that for the development of the reaction with a 50 ml volume, the optimum conditions have been met by a mean value within the concentration range — $3 \times 10^{-3}M$ — for which we have obtained the best constancy of the K values listed in table 1.

Our research is in progress in order to collect an even increasing amount of data referring to the oxidation of aromatic amine while considering the working conditions: pH, oxidizers, concentration, solvents, a.s.o. with a view of determining the formulation of a mechanism.

Polytechnic Institute of Bucharest
Faculty of Industrial Chemistry

* * *

Bucharest University
Faculty of Chemistry

1 September 1971

REFERENCES

1. F. M. ALBERT and A. MEGHEA, Rev. Roum. Chim., **15**, 395 (1970)
2. GH. LAUTH, C. R. Acad. Sci. (Paris) **111** 886 (1890)
3. H. B. HENBEST and A. THOMAS, J. Chem. Soc. (1957) 3032
4. F. T. NAYLOR and B. C. SAUNDERS, J. Chem. Soc. (1950) 3519
5. Y. OGATA and I. TABUSHI, Bull. Chem. Soc. Japan, **31** 969 (1958)
6. T. MIZOGUCHI and R. N. ADAMS, J. Amer. Chem. Soc. **84** 2058 (1962)
7. Z. GALUS and R. N. ADAMS, *ibid.*, 2061 (1962)
8. Z. GALUS, R. N. WHITE, F. S. ROWLAND and R. N. ADAMS, *ibid.*, 2065 (1962)
9. A. ZWEIG, J. E. LANCASTER, M. T. NEGALIA and W. H. JURA, *ibid.*, **86** 4130 (1964).
10. F. M. ALBERT, A. MEGHEA and C. PANAIT, Anal. Univ. Bucharest (Ser. St. Nat-Chemie), **2** 87 (1970)

DES CORRECTIONS PERTURBATIONNELLES DANS LA METHODE DE HUCKEL SUPERPOLARISABILITES

I. PETRE

Sommaire. On montre comment peuvent être obtenues, pour le cas général, les corrections perturbationsnelles dans la méthode de Hückel. Ensuite, pour les corrections de troisième ordre, exprimées par les coefficients $C_{\mu r}$, on introduit la notion de superpolarisabilité, qui représente une généralisation des idées de Coulson et Longuet-Higgins.

Si $\varphi_\mu (\mu = 1, 2, \dots, m)$ représente l'orbitale atomique, qui décrit un électron aux environs du noyau μ , et Ψ_r — l'orbitale moléculaire du même électron sur le niveau énergétique r , alors, dans le cadre de la méthode L.C.A.O.-M.O., les orbitales moléculaires sont données par

$$\Psi_r = \sum_{\mu=1}^m \varphi_\mu C_{\mu r} \quad (1)$$

Les coefficients de la matrice de transformation $C_{\mu r}$, peuvent être obtenus par les conditions de minimum de l'énergie et la normalisation des orbitales moléculaires.

L'énergie d'un électron, qui se trouve sur l'orbitale moléculaire Ψ_r , a l'expression suivante

$$\epsilon_r = \frac{\langle \Psi_r | \hat{h} | \Psi_r \rangle}{\langle \Psi_r | \Psi_r \rangle} \quad (2)$$

où $\hat{h}$ est l'opérateur hamiltonien monoélectronique effectif.

Si l'on substitue (1) en (2) on obtient

$$\epsilon_r = \frac{\sum_{\mu, \nu=1}^m C_{\nu r}^* C_{\mu r} h_{\nu \mu}}{\sum_{\mu, \nu=1}^m C_{\nu r}^* C_{\mu r} S_{\nu \mu}} \quad (3)$$

où ont été utilisées les notations habituelles

$$h_{\nu \mu} = \langle \varphi_\nu | \hat{h} | \varphi_\mu \rangle \quad (4)$$

$$S_{\nu \mu} = \langle \varphi_\nu | \varphi_\mu \rangle \quad (5)$$

qui représentent les éléments matriciels du hamiltonien monoélectronique ($h_{\nu\mu}$) et les éléments de la matrice de recouvrement ($S_{\nu\mu}$).

Pour trouver, rapidement, le minimum de l'expression (3), on peut utiliser le fait qu'une fonction $f = \frac{u}{v}$, dans le point où sa dérivée est zero $f' = \frac{u'v - uv'}{v^2} = 0$ ($u'v = uv'$), a la valeur

$$f = \frac{u}{v} = \frac{u'}{v'}. \quad (6)$$

Si on applique cette condition à l'égalité (3), en dérivant le numérateur et le dénominateur par $C_{\nu r}^*$, on trouve

$$\varepsilon_r = \frac{\sum_{\mu} h_{\nu\mu} C_{\mu r}}{\sum_{\mu} S_{\nu\mu} C_{\mu r}}, \quad (7)$$

qui est équivalent avec le système d'équations

$$\sum_{\mu=1}^m (h_{\nu\mu} - S_{\nu\mu} \varepsilon_r) C_{\mu r} = 0 \quad (\nu = 1, 2, \dots, m) \quad (8)$$

La condition nécessaire et suffisante pour que le système aie des solutions nontriviales, conduit à l'annulation du déterminant séculaire

$$\det(h_{\nu\mu} - \varepsilon S_{\nu\mu}) = 0 \quad (9)$$

En développant ce déterminant on obtient une équation du m-degré en ε . Du fait que les matrices $h_{\nu\mu}$ et $S_{\nu\mu}$ sont hermitiques, les solutions de cette équation sont réelles. Dans le cas où elles sont différentes ($\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m$), en les introduisant, successivement, dans (8), on obtient (jusqu'à un coefficient de multiplication près) les éléments de la matrice de transformation ($C_{\mu r}$). La condition de normalisation d'orbitales moléculaires

$$\sum_{\mu, \nu=1}^m C_{\nu r}^* C_{\mu r} S_{\nu\mu} = 1 \quad (10)$$

fournit le facteur de multiplication.

Dans la méthode de Hückel, les éléments de la matrice $h_{\nu\mu}$, notées par

$$h_{\nu\mu} = \begin{cases} \alpha_{\mu}, & \nu = \mu \\ \beta_{\nu\mu}, & \nu \text{ et } \mu \text{ voisins} \end{cases} \quad (11)$$

ont la signification habituelle, c'est-à-dire: α_{μ} — l'intégrale coulombienne de l'atome μ , $\beta_{\nu\mu}$ — l'intégrale de résonance (liaison) entre les atomes voisins ν et μ . En outre, on considère que les orbitales atomiques sont orthogonalisées.

$$S_{\nu\mu} = \delta_{\nu\mu} = \begin{cases} 1, & \nu = \mu \\ 0 & \nu \neq \mu \end{cases} \quad (12)$$

Ces approximations, dans le cas quand les orbitales atomiques sont réelles (orbitales $2p_z$), simplifie considérablement l'égalité (3), qui devient

$$\varepsilon_r = \sum_{\mu, \nu} C_{\mu r} C_{\nu r} h_{\nu\mu} = \sum_{\mu} \alpha_{\mu} C_{\mu r}^2 + 2 \sum_{\mu < \nu} \beta_{\mu\nu} C_{\nu r} C_{\mu r} \quad (13)$$

Si n_r — représente le nombre d'électrons sur l'orbitale moléculaire Ψ_r ($n_r = 2, 1, 0$), l'énergie totale du système, sera donnée par

$$E = \sum_r n_r \varepsilon_r = \sum_{\mu} \alpha_{\mu} \sum_r n_r C_{\mu r}^2 + 2 \sum_{\mu < \nu} \beta_{\mu\nu} \sum_r n_r C_{\mu r} C_{\nu r} \quad (14)$$

En introduisant les notations connues pour les éléments de la matrice de charge électronique:

$$p_{\mu\mu} = q_{\mu} = \sum_r n_r C_{\mu r}^2 \quad (15)$$

$$p_{\mu\nu} = \sum_r n_r C_{\mu r} C_{\nu r} \quad (16)$$

où q_{μ} — l'indice de charge de l'atome μ et $p_{\mu\nu}$ — l'indice de liaison entre les atomes μ et ν , l'expression (14) devient

$$E = \sum_{\mu} q_{\mu} \cdot \alpha_{\mu} + 2 \sum_{\mu < \nu} p_{\mu\nu} \cdot \beta_{\mu\nu} \quad (17)$$

Si on considère les intégrales coulombiennes et de liaisons comme des grandeurs fondamentales (coefficients caractéristiques), l'égalité (17) permet d'exprimer les éléments de la matrice charge électronique par le changement (plus exactement de dérivée) de premier ordre de l'énergie avec ces grandeurs,

$$q_{\mu} = \frac{\partial E}{\partial \alpha_{\mu}} \quad (18)$$

$$p_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial \beta_{\mu\nu}} \quad (19)$$

Du fait qu'il y a des cas où il faut prendre en considération les ordres supérieurs du changement de l'énergie (deux, trois, etc.), par suite nous indiquons un procédé général d'obtenir les coefficients caractéristiques, correspondants aux changements énergétiques, par deux manières équivalentes, à savoir:

- a) — par le changement conforme à l'énergie (définition)
- b) — par les éléments de la matrice $C_{\mu r}$.

L'idée de cette méthode, simple et logique en même temps, est basée sur le fait que l'énergie de la molécule, dans le cas général, quand elle est perturbée (l'introduction d'un substituent), devient

$$E(\alpha_1 + \delta\alpha_1, \dots, \alpha_{\mu} + \delta\alpha_{\mu}, \dots, \beta_{12} + \delta\beta_{12}, \dots, \beta_{\mu\nu} + \delta\beta_{\mu\nu}, \dots)$$

Cette grandeur, développée en série Taylor aux environs de l'état d'équilibre, a la variation totale égale à

$$\begin{aligned}
 \delta E = E(\alpha_\mu + \delta\alpha_\mu, \beta_{\mu\nu} + \delta\beta_{\mu\nu}) - E(\alpha_\mu, \beta_{\mu\nu}) = & \frac{1}{1!} \left[\sum_\mu \frac{\partial E}{\partial \alpha_\mu} \delta\alpha_\mu + \sum_{\mu, \nu} \frac{\partial E}{\partial \beta_{\mu\nu}} \delta\beta_{\mu\nu} \right] + \\
 + \frac{1}{2!} & \left[\sum_{\mu, \lambda} \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\lambda} \delta\alpha_\mu \delta\alpha_\lambda + \sum_{\mu, \lambda < \rho} \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_\mu \partial \beta_{\lambda\rho}} \delta\alpha_\mu \delta\beta_{\lambda\rho} + \sum_{\mu < \nu, \lambda} \frac{\partial^2 E}{\partial \beta_{\mu\nu} \partial \alpha_\lambda} \delta\beta_{\mu\nu} \delta\alpha_\lambda + \right. \\
 & \left. + \sum_{\substack{\mu > \nu \\ \lambda < \rho}} \frac{\partial^2 E}{\partial \beta_{\mu\nu} \partial \beta_{\lambda\rho}} \delta\beta_{\mu\nu} \delta\beta_{\lambda\rho} \right] + \\
 + \frac{1}{3!} & \left[\sum_{\mu, \lambda, \sigma} \frac{\partial^3 E}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\lambda \partial \alpha_\sigma} \delta\alpha_\mu \delta\alpha_\lambda \delta\alpha_\sigma + \sum_{\mu, \lambda, \sigma < \delta} \frac{\partial^3 E}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\lambda \partial \beta_{\sigma\delta}} \delta\alpha_\mu \delta\alpha_\lambda \delta\beta_{\sigma\delta} + \right. \\
 & \left. + \dots + \sum_{\substack{\mu < \nu \\ \lambda < \rho \\ \sigma < \delta}} \frac{\partial^3 E}{\partial \beta_{\mu\nu} \partial \beta_{\lambda\rho} \partial \beta_{\sigma\delta}} \delta\beta_{\mu\nu} \delta\beta_{\lambda\rho} \delta\beta_{\sigma\delta} \right] + \dots
 \end{aligned} \quad (20)$$

En notant par $E^{(i)}$ la correction énergétique d'ordre i , la relation (20) devient

$$\delta E = E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} + \dots \quad (21)$$

D'autre part ces corrections peuvent être calculées conformément à la formule suivante

$$E^{(i)} = \sum n_r \varepsilon_r^{(i)} \quad (22)$$

qui représente une généralisation évidente de (14). A son tour, les énergies électronique $\varepsilon_r^{(i)}$, à différents ordres d'approximations, sont calculées par la méthode perturbative pour les états stationnaires non dégénérées, leurs expressions concrètes étant les suivantes [1]

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_r^{(1)} &= U_{rr} \\
 \varepsilon_r^{(2)} &= \sum_s \frac{U_{rs} U_{sr}}{\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ} \\
 \varepsilon_r^{(3)} &= \sum_{s, t} \frac{U_{rs} U_{st} U_{tr}}{(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ)(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_t^\circ)} - U_{rr} \sum_r \frac{U_{rs} U_{sr}}{(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ)^2}
 \end{aligned} \quad (23)$$

où

$$\begin{aligned}
 U_{rs} &= \langle \Psi_r | \hat{\delta h} | \Psi_s \rangle = \sum_{\mu, \nu} C_{\mu r} C_{\nu s} \delta h_{\mu\nu} = \\
 &= \sum_\mu C_{\mu r} C_{\mu s} \delta\alpha_\mu + \sum_{\mu < \nu} (C_{\mu r} C_{\nu s} + C_{\mu s} C_{\nu r}) \delta\beta_{\mu\nu}
 \end{aligned} \quad (24)$$

représente l'élément matriciel de l'opérateur de perturbation ($\delta\hat{h}$) calculé dans la base nonperturbée et, ϵ_r° — l'énergie électronique nonperturbée.

Si on compare les corrections de même ordre $E^{(i)}$, données par (20) et (22), ces dernières calculées conformément (23) et (24), on obtient les changements (dérivées) énergétiques par rapport à α_μ et $\beta_{\mu\nu}$, exprimées par les coefficients $C_{\mu r}$.

Bien que les calculs sont élémentaires (simples multiplications et additions), l'expression finale de toutes ces variations de l'énergie exprimée par les coefficients $C_{\mu r}$, occupe une place assez grande, et pour cela ne sera pas donnée ici. Les expressions partielles de ces dérivées seront écrites après la définition des coefficients énergétiques caractéristiques.

En généralisant les indices de charge (q_μ) et les ordres de liaison ($p_{\mu\nu}$) données par (18) et (19) on peut introduire des coefficients caractéristiques du second ordre (polarisabilités)

$$\begin{aligned}\pi_{\mu, \nu} &= \frac{\partial q_\mu}{\partial \alpha_\nu} = \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\nu} \\ \pi_{\mu, \lambda\rho} &= \frac{\partial q_\mu}{\partial \beta_{\lambda\rho}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_\mu \partial \beta_{\lambda\rho}} \\ \pi_{\mu\nu, \lambda\rho} &= \frac{\partial p_{\mu\nu}}{\partial \beta_{\lambda\rho}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^3 E}{\partial \beta_{\mu\nu} \partial \beta_{\lambda\rho}}\end{aligned}\quad (25)$$

ou de troisième ordre (superpolarisabilités)

$$\begin{aligned}\tau_{\mu, \lambda, \sigma} &= \frac{\partial \pi_{\mu, \nu}}{\partial \alpha_\sigma} = \frac{\partial^2 q_\mu}{\partial \alpha_\lambda \partial \alpha_\sigma} = \frac{\partial^3 E}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\lambda \partial \alpha_\sigma} \\ \tau_{\mu, \lambda, \sigma\delta} &= \frac{\partial \pi_{\mu, \lambda}}{\partial \beta_{\sigma\delta}} = \frac{\partial^2 q_\mu}{\partial \alpha_\lambda \partial \beta_{\sigma\delta}} = \frac{\partial^3 E}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\lambda \partial \beta_{\sigma\delta}} \\ \tau_{\mu, \lambda\rho, \sigma\delta} &= \frac{\partial \pi_{\mu, \lambda\rho}}{\partial \beta_{\sigma\delta}} = \frac{\partial^2 q_\mu}{\partial \beta_{\lambda\rho} \partial \beta_{\sigma\delta}} = \frac{\partial^3 E}{\partial \alpha_\mu \partial \beta_{\lambda\rho} \partial \beta_{\sigma\delta}} \\ \tau_{\mu\nu, \lambda\rho, \sigma\delta} &= \frac{\partial \pi_{\mu\nu, \lambda\rho}}{\partial \beta_{\sigma\delta}} = \frac{\partial^2 p_{\mu\nu}}{\partial \beta_{\lambda\rho} \partial \beta_{\sigma\delta}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^3 E}{\partial \beta_{\mu\nu} \partial \beta_{\lambda\rho} \partial \beta_{\sigma\delta}}\end{aligned}\quad (26)$$

Pour les coefficients caractéristiques (25), Coulson et Longuet-Higgins [2], ont introduit les dénominations suivantes: polarisabilité atome-atome ($\pi_{\mu, \nu}$), polarisabilité atome-liaison ($\pi_{\mu, \lambda\rho}$) et polarisabilité liaison-liaison ($\pi_{\mu\nu, \lambda\rho}$). Leur signification physique peut être facilement comprise par la manière même dont elles ont été définies. Ainsi $\pi_{\mu, \nu}$ peut être interprété comme le changement de la charge électrique de l'atome μ , quand on modifie l'intégrale coulombienne d'atome ν (l'introduction d'un substituent), ou comme le changement de l'énergie quand on modifie les paramètres α_μ et α_ν . De manière analogue, on peut parler aussi sur les autres coefficients. Mais leur expres-

sions, données par les éléments de la matrice $C_{\mu r}$, ont été obtenues par Coulson et Longuet-Jiggins par une voie particulière, en utilisant la méthode des perturbations d'une façon séparée pour l'intégrale coulombienne et pour l'intégrale de liaison.

Les coefficients caractéristiques (26) introduits, aussi, par des méthodes particulières et, en quelque sorte artificielles, par Fukui [3] et Jaffe [4], et pour lesquels la signification physique n'a pas été bien précisée par les autres mentionnés, représente le changement des polarisabilités par rapport aux paramètres α_μ et β_ν . En suivant les définitions (26) on peut établir la signification physique de ces coefficients. Ainsi, $\tau_{\mu, \lambda, \sigma}$ peut être interprété comme la variation de la polarisabilité $\pi_{\mu, \lambda}$ quand on change le paramètre α_σ , ou comme le changement de l'indice de charge q_μ quand on modifie α_λ et α_σ ou enfin, comme la variation de l'énergie moléculaire quand on change simultanément α_μ , α_λ et α_σ . Evidemment, pour les autres coefficients on peut donner des interprétations analogues.

Si on compare les corrections de même ordre $E^{(i)}$ ($i = 2, 3$), calculées par les dérivées de l'énergie (20) et par les coefficients $C_{\mu r}$ (22), on obtient

$$\begin{aligned}\pi_{\mu, \nu} &= 2 \sum_{r, s} \frac{n_r C_{\mu r} C_{\mu s} C_{\nu r} C_{\nu s}}{\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ} \\ \pi_{\mu, \lambda \rho} &= 2 \sum_{r, s} \frac{n_r C_{\mu r} C_{\mu s} (C_{\lambda r} C_{\rho s} + C_{\lambda s} C_{\rho r})}{\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ} \\ \pi_{\mu \nu, \lambda \rho} &= 2 \sum_{r, s} \frac{n_r (C_{\mu r} C_{\nu s} + C_{\mu s} C_{\nu r}) (C_{\lambda r} C_{\rho s} + C_{\lambda s} C_{\rho r})}{\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ}\end{aligned}\quad (27)$$

et

$$\begin{aligned}\tau_{\mu, \lambda, \sigma} &= 6 \left[\sum_{r, s, t} \frac{n_r C_{\mu r} C_{\mu s} C_{\lambda s} C_{\lambda t} C_{\sigma t} C_{\sigma r}}{(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ)(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_t^\circ)} - \sum_{r, s} \frac{n_r C_{\mu r}^2 C_{\lambda r} C_{\lambda s} C_{\sigma s} C_{\sigma r}}{(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ)^2} \right], \\ \tau_{\mu, \lambda, \sigma \delta} &= 6 \left[\sum_{r, s, t} \frac{n_r C_{\mu r} C_{\mu s} C_{\lambda s} C_{\lambda t} C_{\sigma t} C_{\delta s} + C_{\sigma s} C_{\delta t}}{(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ)(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_t^\circ)} - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{r, s} \frac{n_r C_{\mu r}^2 C_{\lambda r} C_{\lambda s} (C_{\sigma r} C_{\delta s} + C_{\sigma s} C_{\delta r})}{(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ)^2} \right], \\ \tau_{\mu, \lambda \rho, \sigma \delta} &= 6 \left[\sum_{r, s, t} \frac{n_r C_{\mu r} C_{\mu s} (C_{\lambda s} C_{\rho t} + C_{\lambda t} C_{\rho s}) (C_{\sigma t} C_{\delta r} + C_{\sigma r} C_{\delta t})}{(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ)(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_t^\circ)} - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{r, s} \frac{n_r C_{\mu r}^2 (C_{\lambda r} C_{\rho s} + C_{\lambda s} C_{\rho r}) (C_{\sigma r} C_{\delta s} + C_{\sigma s} C_{\delta r})}{(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ)^2} \right], \\ \tau_{\mu \nu, \lambda \rho, \sigma \delta} &= 3 \left[\sum_{r, s, t} \frac{n_r (C_{\mu r} C_{\nu s} + C_{\mu s} C_{\nu r}) (C_{\lambda s} C_{\rho t} + C_{\lambda t} C_{\rho s}) (C_{\sigma t} C_{\delta r} + C_{\sigma r} C_{\delta t})}{(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ)(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_t^\circ)} - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{r, s} \frac{n_r C_{\mu r} C_{\nu r} (C_{\lambda r} C_{\rho s} + C_{\lambda s} C_{\rho r}) (C_{\sigma r} C_{\delta s} + C_{\sigma s} C_{\delta r})}{[(\varepsilon_r^\circ - \varepsilon_s^\circ)^2]} \right].\end{aligned}\quad (28)$$

Les coefficients (27) sont identiques à ceux donnés par Coulson et Longuet-Higgins. Mais, ici, ils ont été obtenus sans aucune condition supplémentaire.

Que la méthode, proposée par nous, a un caractère général, résulte du fait qu'ont déterminées aussi les corrections de troisième ordre (28). Ainsi que nous avons dit auparavant, une partie de ces coefficients ont été obtenus par Fukui, en utilisant la perturbation du déterminant séculaire et par Jaffe, en utilisant les fonctions complexes. Bien que ces auteurs ont concentré toute leur attention sur un seul coefficient $\left(\tau_{\mu, \lambda, \sigma} = \frac{\partial \pi_{\mu, \lambda}}{\partial \alpha_{\sigma}} \right)$, l'expression finale de celui-ci est erronée (le facteur de multiplication Fukui-Jaffe est égal à 4).

Les expressions de ces coefficients de superpolarisabilités (28) sont très compliquées, par rapport à (15), (16), (17), mais leur importance pratique est assez grande dans le calcul des coefficients de force anharmoniques et dans l'étude des réactions chimiques, quand les molécules contiennent des bisubstitués [4].

En conclusion, il faut remarquer l'analogie entre les corrections du potentiel électrique (pour un système de charges arbitraires) et celle de l'énergie moléculaire perturbée. Aux corrections du potentiel électrique comme dipole, quadrupole, octopole, etc., correspondant les corrections énergétiques, comme polarisabilités de premier ordre (p), du second (π) ou du troisième (τ). L'utilisation d'une telle terminologie nous nous semble bien choisie, parce que d'une part on met en évidence l'existence des grandeurs caractéristiques distinctes (différents) et d'autre part on souligne la liaison organique entre ces grandeurs.

Physics Department, Chemistry Faculty,
Bucharest University.
Bul. Republicii 13, Bucharest-Romania.

15—V—1971

BIBLIOGRAPHIE

1. LANDAU L. D., Kvantovaya Mexanika, Izd. 1963 Moskva.
2. COULSON C. A., LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc. (London), A193, 447; A195, 188 (1948).
3. FIKUI K., J. Chem. Phys. 31, 287 (1959).
4. JAFFE H. H., J. Chem. Phys., 23, 1 (1955).

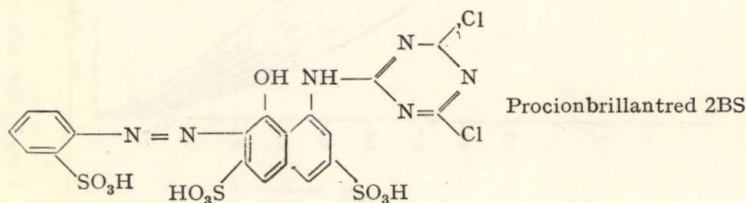
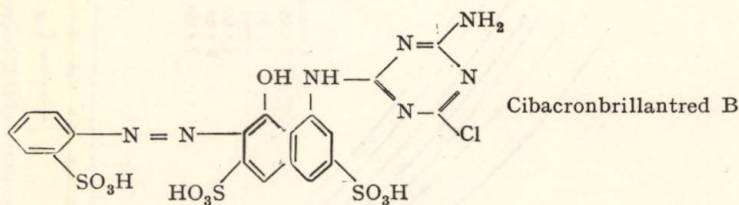
THE STUDIES UPON THE REED CELLULOSE

C. D. ALBU

Started from the conception the hydrolysis of the cellulose materials is produced first by fast remove of the amorphous component [1-4] and one admit this component is the place of the sorption processes [5], it will be normal to suppose, after a progresive partial hydrolysis, the cellulose fibres will change their sorption capacity. The way this modification will be realized may give important informations about the part of the amorphous component in the fibres as well as the wording of some arguments for the continuous [6] or discontinuous [7-8] structure of the cellulose.

EXPERIMENTAL

It has been used a sulphate type cellulose from reed with D.P. = 760 and with 93,8% α - cellulose. An acide hydrolysis with hydrochloric acid 6N was made for 15; 30; 45; 60; 90 and 120 minutes. Upon the obtained hydrolysates it was mesured the adsorption capacity versus three reactivities dyes: Cibacronbrillantred B (from monochlortriazine), Procionbrillantred 2B (from dichlortriazine) and Reactonred 2B (from trichlorpyrimidine) formulated above.



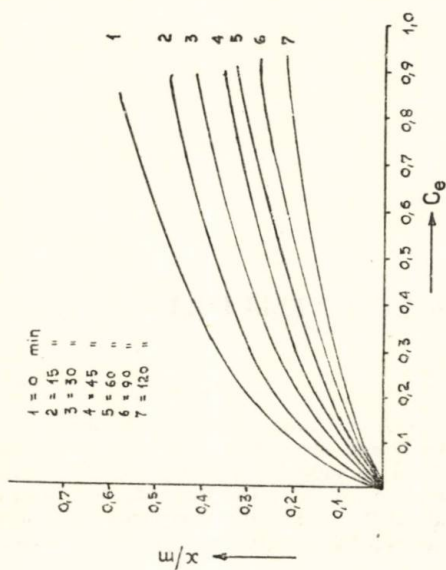


Fig. 2. The adsorption curves for Procionbrillantred 2BS

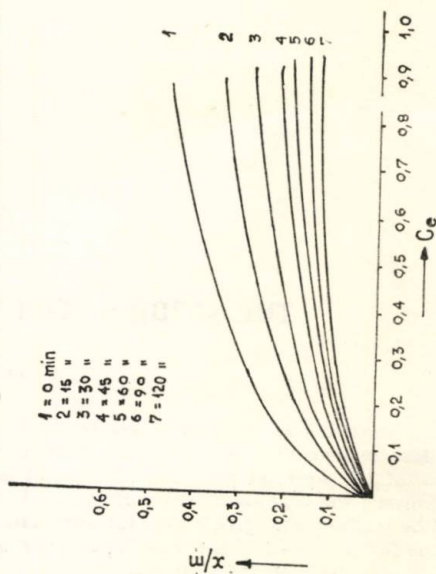


Fig. 3 The adsorption curves for Rektionred 2B

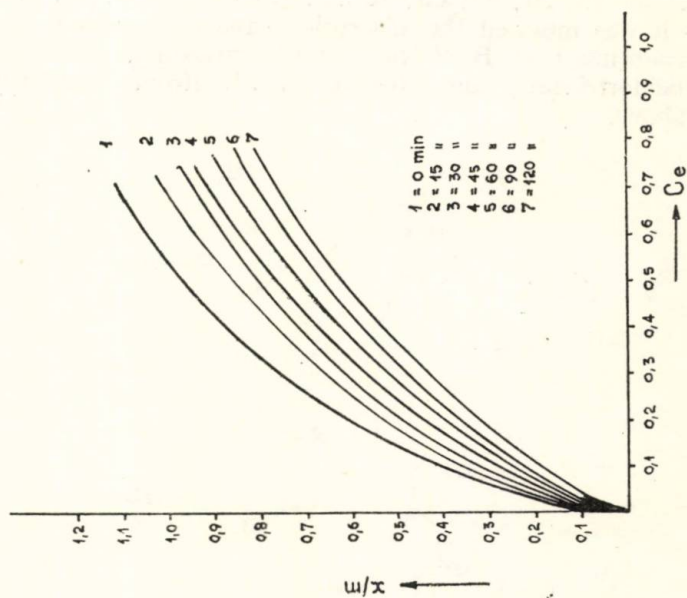
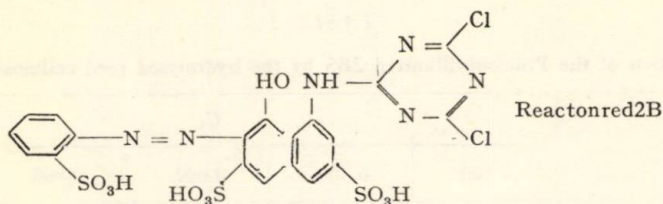


Fig. 1. The adsorption curves for Cibacronbrillantred B



The adsorption variation for the hydrolysed fibres versus the raw one [9] is showed by means the tables and the diagrams.

TABLE 1

The adsorption of the Cibacronbrillantred B by the hydrolysed reed cellulose, t minutes.

Time minutes		C_i				
		0,100	0,300	0,600	0,800	1,000
0	C_e	0,036	0,162	0,385	0,545	0,718
	x/m	0,256	0,552	0,860	1,020	1,128
15	C_e	0,041	0,177	0,404	0,570	0,740
	x/m	0,236	0,492	0,784	0,920	1,040
30	C_e	0,044	0,184	0,416	0,583	0,752
	x/m	0,224	0,464	0,736	0,868	0,992
54	C_e	0,049	0,191	0,426	0,592	0,761
	x/m	0,204	0,436	0,696	0,832	0,956
60	C_e	0,056	0,199	0,435	0,604	0,772
	x/m	0,176	0,404	0,660	0,784	0,912
90	C_e	0,060	0,203	0,442	0,613	0,787
	x/m	0,160	0,291	0,632	0,748	0,852
120	C_e	0,065	0,207	0,450	0,620	0,794
	x/m	0,140	0,372	0,600	0,720	0,824

C_i — initial concentration, g/l.

C_e — equilibr. concentration, g/l.

x/m — g. of dye restrained for 100 g cellulose material.

TABLE 2

The adsorption of the Procionbrillantred 2BS by the hydrolysed reed cellulose, t minutes.

Time minutes		C_i				
		0,100	0,300	0,600	0,800	1,000
0	C_e	0,060	0,220	0,483	0,670	0,855
	x/m	0,160	0,320	0,468	0,520	0,580
15	C_e	0,068	0,235	0,505	0,690	0,882
	x/m	0,128	0,260	0,380	0,440	0,472
30	C_e	0,075	0,243	0,517	0,708	0,895
	x/m	0,100	0,228	0,332	0,368	0,420
45	C_e	0,079	0,256	0,530	0,721	0,909
	x/m	0,084	0,176	0,280	0,316	0,364
60	C_e	0,083	0,262	0,538	0,727	0,917
	x/m	0,068	0,142	0,248	0,292	0,332
90	C_e	0,085	0,268	0,550	0,738	0,935
	x/m	0,060	0,128	0,200	0,248	0,260
120	C_e	0,087	0,273	0,560	0,750	0,945
	x/m	0,052	0,108	0,160	0,200	0,220

C_i — initial concentration, g/l.

C_e — equilibr. concentration, g/l.

x/m — g of dye retained for 100 g cellulose material.

DISCUSSIONS

From the adsorption curves, one observes a direct dependence of the adsorption (x/m) against the hydrolysis time as well the hydrolysed fibres as raw ones [9]. On the other hand, with the increase of the hydrolysis time, the dyes amount retained by fibres decreases gradually. That decrease has to be connected with the remove process of the amorphous component from the fibre. As the fibre enrichs itself with the crystalline component, its accessibility decreased and the microholes, produced by the deviations from the respective crystallographic regularity, are changing their structure and sizes.

TABLE 3

The adsorption of the Reaktonred 2B by the hydrolysed reed cellulose, t minutes.

Time minutes		C_i				
		0,100	0,300	0,600	0,800	1,000
0	C_e	0,068	0,232	0,505	0,694	0,880
	x/m	0,128	0,272	0,380	0,424	0,480
15	C_e	0,071	0,250	0,531	0,716	0,915
	x/m	0,116	0,200	0,276	0,336	0,340
30	C_e	0,078	0,258	0,541	0,731	0,930
	x/m	0,088	0,168	0,236	0,276	0,280
45	C_e	0,081	0,266	0,550	0,745	0,942
	x/m	0,076	0,136	0,200	0,220	0,232
60	C_e	0,084	0,271	0,558	0,750	0,950
	x/m	0,064	0,116	0,168	0,200	0,200
90	C_e	0,087	0,274	0,562	0,760	0,957
	x/m	0,052	0,104	0,152	0,160	0,172
120	C_e	0,090	0,280	0,570	0,765	0,963
	x/m	0,040	0,080	0,120	0,140	0,148

 C_e — initial concentration, g/l. C_e — equilibr. concentration, g/l.

x/m — g of dye restrained for 100 g cellulose material

The internal surface of the fibre is diminished and the active sites for the adsorption are decreasing their number. If to this indirect increase of the fibre crystallinity it is counting the effects of the "recrystallization" phenomenon [10—11] which occurs especially for the cellulose hydrolysis in aqueous media, [12] the decrease of the adsorption capacity of the partial hydrolysed cellulose is all natural. However the adsorbing properties of the cellulose fibre are held because of the competition between the size of the fragments produced by the hydrolysis, and their number in system. The position of the adsorption curves (as well for the hydrolysed fibres as for the raw ones)

shows the x/m values are decreasing monotonously due to a continuous and progressive elimination of the amorphous component produced step by step from high to low values.

This way, one might consider that, between the two phases, crystalline and amorphous, of the cellulose fibre structure don't appear strict alternative distributions of the phase with discontinuous transitions between them.

Because of those results, correlated with experimental data obtained from the study of other systems cellulose — reactive dyes (cotton, wood and regenerated cellulose) [13], we can judge that a more proper representation of the cellulose supermolecular structure (and therefore of the reed one) might be realized by the accepting of phases continuity, admitting of a cellulose materials mesomorphous structure existence. This kind of conception, formulated since 1959 by Kytaygorodsky and Tzvankin [6], maintaining that the disorder of the macromolecular chains in the cellulose fibre becomes more conspicuous from the fibre center to its periphery, is all correlated with the effected researchs. From this point of view the phase of the reed cellulose (like other kinds) can't be considered neither amorphous nor so-called crystalline but mesomorphous, alike defect crystals.

Bucharest University
Dept. of Organic Chemistry

18—IX1971

REFERENCES

1. SARKOV V. I. — Trudi VNIIGS, vol. 3, (1950) p. 5; 22; 31; 41.
2. LOVELL E. L., GOLDSCHMIDT O. — Ind. Eng. Chem. 38, 811. (1946)
3. BATTISTA O. A. — Ind. Eng. Chem. 42. 502. (1950).
4. SHARPLES A. — J. Polym. Sci. 13. 393. (1954)
5. ANGELESCU E., ALBU C. D. — An. Univ. Buc. Ser. Chim. XV, nr. 1,97, (1966)
6. KITAIGORODSCHI A. I., TZVANKIN D. IA — Visokmol. Soed. 1, 269, (1959)
7. HESS K., MAHL H., GUTTER E. — Koll. Z. 155, 1, (1957)
8. HESS K., MAHL H., GUTTER E. — Koll. Z. 158, 115, (1958)
9. ANGELESCU E., ALBU C. D. — Bul. Inst. Polit. Iași XI (XV), 25, (1965)
10. HERMANS P. H., WEIDINGER A. — J. Polym. Sci. 4, 317, (1949)
11. HERMANS P. H., WEIDINGER A. — J. Polym. Sci. 6, 533, (1951)
12. SARCOV V. I. — Celuloză și Hirtie 9, 297, (1961)
13. ALBU C. D. — Ph. D. thesis, Bucharest, 1968.

POSITIVE-ION MASS SPECTRA OF SOME PERHALOGENATED COMPOUNDS

by M. A. CONTINEANU* and K. GRUBEL**

* Department of Physical Chemistry, University of Bucharest.

** Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH., 517 Jülich, West Germany.

Mass spectra are given for Tetrachloromethane, Hexachloroethane, Tetrachloroethylene and Hexachlorobutadiene-1,3. It is shown that all ions observed are formed by simple fragmentations. Probabilities of fragmentation reactions for different bonds are discussed.

INTRODUCTION

During the mass-spectroscopic investigations¹ of unsaturated perchlorinated compounds we found that useful information can be obtained from the positive-ion mass spectra concerning the decomposition of those compounds by γ -irradiation² and for the solution of structural problems in Pentachlorobutadienyl-derivatives³. The outlines will be given here. In modern literature on this subject⁴⁻⁷ no similar survey was found.

EXPERIMENTAL

All data given here were obtained with a time-of-flight mass spectrometer, type Bendix, model 14, using 80 eV electron-energy. Inlet pressures were measured by a thermostated MKS-Baratron pressure meter "B" which gives precise data in the range below 10 Torr. The pressures in the ion source were in the range of 10^{-3} to 10^{-4} Torr. The figure shows the experimental device used:

Only the positive ions formed were registered.

RESULTS

The data obtained from several runs are listed in the Table:

DISCUSSION

The ions could easily be identified, as they showed the typical mass distributions from the combinations of the chlorine-isotopes 35 and 37⁹. The ions observed are mainly produced by fragmentation reactions as can be

TABLE 1
Mass spectra of some perhalogenated compounds.

Compound :		CCl ₄		C ₂ Cl ₆		C ₄ Cl ₆		C ₂ Cl ₄	
Ion	mass	relative intensity [%]	total per ion	relative intensity [%]	total per ion	relative intensity [%]	total per ion	relative intensity [%]	total per ion
C ⁺	12	< 0.5	< 0.5	—	—	—	—	—	—
C ₂ ⁺	24	—	—	3.5	3.5	3.5	3.5	4.7	4.7
Cl ⁺	35 37	20.8 6.7	27.5	20.7 6.6	27.3	12.5 3.8	16.3	26.8 8.5	35.3
C ₃ ⁺	36	—	—	—	—	—	—	16.8	16.8
CCl ⁺	47 49	26.4 8.0	34.4	29.0 9.5	38.5	23.5 7.9	31.1	48.5 15.7	64.2
C ₄ ⁺	48	—	—	—	—	—	—	10.2	10.2
C ₂ Cl ⁺	59 61	< 1.0 < 0.5	< 1.5	13.2 4.3	17.5	16.2 4.9	21.1	13.9 4.5	18.4
C ₃ Cl ⁺	71 73	— —	—	— —	—	— —	—	17.7 5.6	23.3
CCl ₂ ⁺	82 84 86	24.7 15.4 2.6	42.6	19.9 12.7 2.1	— 32.7	— — —	—	11.1 7.8 1.1	20.0
C ₄ Cl ⁺	83 85	— —	—	— —	—	— —	—	31.5 9.8	41.3

$C_2Cl_2^+$	94	—	—	31.1	54.2	30.1	54.4	30.5	55.7
	96	—		19.9		21.1		22.3	
	98	—		3.2		3.2		2.9	
$C_3Cl_2^+$	106	—	—	—	—	—	—	12.0	21.9
	108	—		—		—		8.6	
	110	—		—		—		1.3	
CCl_3^+	117	100.0	232.5	100.0	233.5	—	—	—	—
	119	98.0		98.9		—		—	
	121	31.0		31.3		—		—	
	123	3.3		3.2		—		—	
$C_4Cl_2^+$	118	—	—	—	—	—	—	46.2	82.2
	120	—		—		—		30.9	
	122	—		—		—		5.1	
$C_2Cl_3^+$	129	—	—	13.8	32.0	45.4	5.6	29.7	68.7
	131	—		13.6		44.5		29.5	
	133	—		4.2		14.3		8.7	
	135	—		0.4		1.4		0.8	
	141	—	—	—	—	—	—	30.3	70.2
	143	—		—		—		29.8	
	154	—		—		—		9.2	
	147	—		—		—		0.9	
$C_4Cl_3^+$	153	—	—	—	—	—	—	23.0	53.2
	155	—		—		—		22.8	
	157	—		—		—		6.8	
	159	—		—		—		0.6	

TABLE 1 (continued)

Compound :		CCl ₄		C ₂ Cl ₆		C ₄ Cl ₆		C ₂ Cl ₄	
Ion	mass	relative intensity [%]	total per ion	relative intensity [%]	total per ion	relative intensity [%]	total per ion	relative intensity [%]	total per ion
C ₂ Cl ₄ ⁺	164	—	—	25.0	87.0	70.2	230.3	39.6	123.4
	166	—		38.5		100.0		52.0	
	168	—		18.7		48.6		25.1	
	170	—		4.0		10.5		5.7	
	172	—		0.8		1.0		1.0	
C ₄ Cl ₄ ⁺	188	—	—	—	—	—	—	34.7	112.0
	190	—		—		—		47.0	
	192	—		—		—		23.8	
	194	—		—		—		5.4	
	196	—		—		—		1.1	
C ₂ Cl ₅ ⁺	199	—	—	33.1	135.9	—	—	—	—
	201	—		54.5		—		—	
	203	—		35.2		—		—	
	205	—		11.1		—		—	
	207	—		2.0		—		—	
C ₄ Cl ₅ ⁺	223	—	—	—	—	—	—	64.3	256.9
	225	—		—		—		100.0	
	227	—		—		—		66.0	
	229	—		—		—		22.3	
	231	—		—		—		4.3	
C ₄ Cl ₆ ⁺	258	—	—	—	—	—	—	21.5	133.1
	260	—		—		—		48.8	
	262	—		—		—		39.5	
	264	—		—		—		18.2	
	266	—		—		—		4.5	
	268	—		—		—		0.6	

seen for example from the very low C_2Cl^+ -yield in the mass spectrum of Tetrachloromethane (cf. Table) which is produced by a two-body-reaction and correspondingly from the absence of ions containing more than two carbon-atoms in the mass spectra of the C_2 -compounds listed here (cf. Table). The mass spectrum of Tetrachloromethane (CCl_4) shows good agreement with the spectra obtained by other authors¹⁰ for electron-energies of 50 and 70 eV. For a detailed discussion see references 4 and 10.

In the mass spectrum of Hexachloroethane (C_2Cl_6) the corresponding ions, lacking one or more Cl-atoms from the parent compound: $C_2Cl_5^+$, $C_2Cl_4^+$, $C_2Cl_3^+$, $C_2Cl_2^+$, C_2Cl^+ and C_2^+ are observed. The major signal in this spectrum is represented by CCl_3^+ , which is produced by rupture of the C-C-bond.

The ratio of the sums of the C_2 — and C_1 — ion yields,

$$\frac{\Sigma C_2}{\Sigma C_1} = 1.02$$

indicates the importance of the C-C-bond cleavage.

In the mass spectrum of Tetrachloroethylene (C_2Cl_4) the corresponding ratio,

$$\frac{\Sigma C_2}{\Sigma C_1} = 13.35$$

is much larger, thus indicating a decreased probability for rupture of a carbon-carbon-double-bond, which has a considerably greater bond strength¹¹.

The difference in the relative probabilities of C-C- and C=C-bond fragmentation can be seen also in the mass spectrum of Hexachlorobutadiene-1,3 (C_4Cl_6): The ratio

$$\frac{\Sigma C_4}{\Sigma(C_1 + C_2 + C_3)} = 1.41$$

shows, that overall carbon carbon-bond fission is less probable here than it is in Hexachloroethane, but still considerably more probable than found for Tetrachloroethylene.

It is more reasonable to regard the ratio

$$\frac{\Sigma C_4}{\Sigma C_2} = 2.54$$

in order to characterize the probability for rupture of the central carbon-carbon-(single-) bond.

The ratio for fragmentation at the carbon-carbon-(double-) — bonds at the end of the molecule,

$$\frac{\Sigma C_4}{\Sigma(C_1 + C_3)} = 3.18$$

is somewhat greater than the value above, thus showing a lower extent of bond-breaking here than in the middle of the molecule. Actually, the latter value should be multiplied by two, as there are two C=C-bonds in the mole-

cule. Then the relative probability of C-C-bond fission, compared to that of a C=C-bond in Hexachlorobutadiene-1,3 is found to be 2.5, which can be explained by different bond energies: These are in the order of 65 kcal/Mol for C-C-bonds and about 113 kcal/Mol for C=C-bonds¹¹.

The saturated compounds Tetrachloromethane and Hexachloroethane show no parent ions like CCl_4^+ and C_2Cl_6^+ , whereas for the species containing a π -electron skeleton the parent ions C_2Cl_4^+ and C_4Cl_6^+ are stable. This is easily

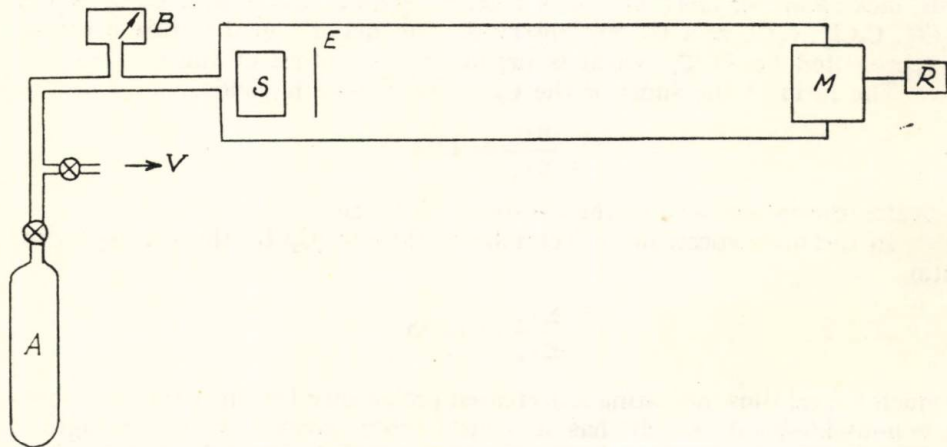


Fig. 1

- A = Sample
- V = Vacuum line
- B = MKS-Baratron pressure meter
- S = Ion source
- E = Ion acceleration way
- M = Magnetic electron multiplier
- R = Registration

to be understood considering the nature of C-Cl-bonds attracting negative charge from the central carbon atoms. If the skeleton of carbon-atoms contains π -electrons which are easily to be delocalized by an electric charge, C-Cl-bonds will afford less positivation at the C-atoms, thus facilitating polarization of all C-Cl-bonds and increasing their stability. The ratio of the relative intensities of parent-ions and of ions containing one Cl-atom less:

$$\frac{I_{(M)}}{I_{(M-Cl)}} = T$$

is 2.2 for Tetrachloroethylene and is zero for Tetrachloromethane and Hexachloroethane. Again Hexachlorobutadiene-1,3, for which T is found to be 0.52, falls in between the two extreme cases, as was seen before in the discussion about the fragmentation of the carbon-carbon-bonds.

CONCLUSION

The positive-ion mass spectra of Tetrachloromethane, Hexachloroethane, Tetrachloroethylene and Hexachlorobutadiene-1,3 measured with 80-eV-electrons in the ion source showed fragmentation generally according to relative bond strengths in these molecules. The formation of all ions observed under our conditions proceeded by simple fragmentation.

ianuarie 1972

Acknowledgements: The authors wish to express their thanks to Dr. Perner (KFA Jülich) for valuable discussions.

1. M. A. CONTINEANU: *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.S.R.*, 16, 272 (1972).
2. H. DRAWE and K. GRÜBEL: *Ztschr. f. Naturf.*, 24b, 1404 (1969).
3. K. GRÜBEL: Dissertation Universität Bonn 1971.
4. W. M. HICKAM and D. BERG: *J. Chem. Phys.*, 29, 517 (1958).
5. K. A. G. MacNEIL and L. C. J. THYNNE: *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2101 (1968).
6. R. THORBURN: *Brit. J. Appl. Phys.*, 16, 1937 (1965).
7. W. K. STUCKEY and R. W. KISER: *in Nature*, 211, 963 (1966).
8. D. PRICE and J. E. WILLIAMS: "Time-of-flight mass spectrometry." Pergamon Press, London, 1969, p. 2.
9. K. BIEMANN: "Mass spectrometry" McGraw-Hill, New York, 1962, p. 66.
10. ETHYL CORPORATION, BATON ROUGE, LOUISIANA: Mass spectra data, American Petroleum Institute Research Project 44, Serial No. 603.
11. T. L. COTTRELL: "The strenghts of Chemical Bonds." Butterworths, London, 1958, p. 242 ff.

RECHERCHES SUR L'HYDROLYSE ALCALINE DES NITRILES ALPHA, BETA NON SATURÉS

D. ZAVOIANU

Pour pouvoir mieux étudier le mécanisme de l'hydrolyse alcaline des nitriles on suit le comportement au cours de la réaction d'hydrolyse alcaline de quelques séries de nitriles alpha, beta non saturés. On constate que la réaction est influencée par les divers substituants greffés sur la molécule des nitriles.

A l'aide des constantes de vitesse on calcule les paramètres d'activation pour chaque terme des séries.

Dans une série de nos [1—3] on a étudié le comportement dans la réaction d'hydrolyse alcaline de quelques acétonitriles substitués avec des radicaux différents du point de vue ramification et poids moléculaire, afin d'établir les influences qui se manifestent dans les valeurs des constantes de vitesse et des paramètres d'activation.

Ainsi, on a constaté dans le cas des nitriles secondaires et tertiaires, que la vitesse de réaction peut être influencée par deux effets: l'effet de volume et l'effet d'inhibition stérique de la solvation du centre de réaction. Ces deux effets sont déterminés par la configuration spatiale des radicaux substituants.

En continuant les recherches sur l'hydrolyse alcaline des nitriles dérivés de l'acétonitrile, on présente les résultats obtenus au cours de l'hydrolyse alcaline des nitriles alpha, beta non saturés du type benzyldène-phénylacétonitrile, benzyldène 1,2,3,4-tetrahydronaphthylacétonitrile et benzyldène-naphthylacétonitrile. De même on a étudié l'hydrolyse alcaline des nitriles alpha, beta non saturés du type benzyldène o-tolylacétonitrile et benzyldène 2,5-diméthylphénylacétonitrile.

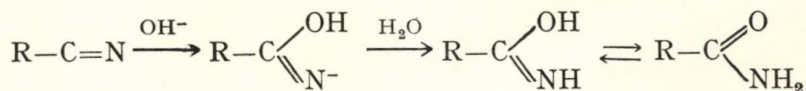
L'hydrolyse alcaline a été effectuée dans l'alcool isoamylique à l'aide de KOH, suivant une technique expérimentale connue [1].

Les résultats sont consignés dans les tableaux 1—4.

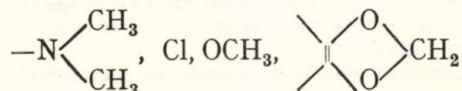
DISCUSSION DES RÉSULTATS

De l'examen des données du tableau 1, on constate que les nitriles alpha, beta non saturés qui présentent dans leur molécules des substituants qui attirent les électrons ont des constantes de vitesse moindres que la constante de vitesse du nitrile de référence (benzyldène-phénylacétonitrile); d'autre

part les nitriles qui présentent dans leur molécule des substituants qui repoussent les électrons ont des constantes de vitesse plus grandes que celle du benzylidènephénylacétonitrile. Ces résultats prouvent la justesse du mécanisme proposé par Rémick [4] pour l'hydrolyse alcaline des nitriles:



Ce mécanisme démontre que la réaction d'hydrolyse alcaline est favorisée par une faible densité électronique sur l'atome de carbone du groupement fonctionnel nitrile. Les substituants qui attirent les électrons (le groupement $-\text{NO}_2$) produisent une polarisation inverse du groupement $-\text{CN}$, ce qui conduit à une diminution des constantes de vitesse par comparaison envers le nitrile de référence (benzylidènephénylacétonitrile). Les substituants qui repoussent les électrons comme par exemple:



au contraire favorisent la polarisation normale du groupement fonctionnel nitrile, ce qui conduit à une faible augmentation des constantes de vitesse.

LES PARAMÈTRES D'ACTIVATION

A l'aide des valeurs des enthalpies et des entropies d'activation consignées dans le tableau 1, on peut représenté graphiquement la variation de ΔH^{++} en fonction de ΔS^{++} (fig. 1) et on obtient une ligne droite caractéristique pour la relation isocinétique:

$$\Delta H^{++} = 23,9 + 423,2 \Delta S^{++}$$

Si on examine la variation des valeurs des enthalpies et des entropies d'activation des nitriles alpha, beta non saturés par comparaison aux celles obtenues pour le nitrile de référence (benzylidènephénylacétonitrile) on constate quelques aspects intéressants.

Les isomères orto et para nitro benzylidènephénylacétonitriles présentent des valeurs plus grandes pour l'entropie d'activation et l'enthalpie d'activation qui peuvent être expliquées probablement par l'influence accrue exercitée par les deux effets inductif et électromère sur la solvation du centre de réaction. Ces deux effets actionnent dans le même sens sur le centre de réaction et déterminent la polarisation inverse qui ne favorise pas l'hydrolyse alcaline.

Aussi intéressant paraît être le comportement de l'isomère meta nitrobenzylidènephénylacétonitrile où le manque de l'effet électromère conduit à une diminution de l'inhibition polaire de la solvation, l'entropie d'activation et l'enthalpie d'activation ayant des valeurs moindres que celles du benzylidènephénylacétonitrile.

TABLEAU 1

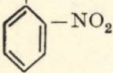
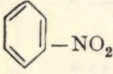
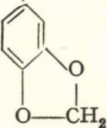
Nitrile	$k_{99,8^{\circ}\text{C}}$ 1/mol·h	$k_{117^{\circ}\text{C}}$ 1/mol·h	$E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta H^{\ddagger}_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta S^{\ddagger}_{\text{u-e}}$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}$ $\parallel$ CH 	0,038	0,253	18,9	18,1	-31
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN}$ $\parallel$ CH 	0,033	0,1338	24,3	23,5	-20
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN}$ $\parallel$ CH 	0,054	0,149	17,2	16,4	-36
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN}$ $\parallel$ CH 	0,041	0,136	20,3	19,5	-28
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN}$ $\parallel$ CH 	0,088	0,242	17,1	16,3	-36

TABLEAU 1 (suite)

Nitrile	$k_{99,8^{\circ}\text{C}}$ 1/mol.h	$k_{117^{\circ}\text{C}}$ 1/mol.h	$E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta H^{\ddagger}_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta S^{\ddagger}_{\text{u.s}}$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN}$ $\parallel$ CH 	0,091	0,336	22,1	21,3	-21
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN}$ $\parallel$ CH 	0,099	0,275	17,3	16,5	-35
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN}$ $\parallel$ CH 	0,103	0,234	13,9	12,2	-45
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN}$ $\parallel$ CH 	0,103	0,242	13,7	13,0	-44

Dans le cas de l'orto chlorebenzylidènephénylacétonitrile l'entropie d'activation et l'enthalpie d'activation baissent à cause de la diminution de l'inhibition polaire de la solvation, mais dans le cas de l'isomère para, les valeurs des paramètres d'activation augmentent à cause la facilitation de l'inhibition polaire de la solvation.

Pour le cas des nitriles substitués avec les radicaux diméthyl amino, methoxy et 3,4-dioxyméthylène on constate des valeurs moindres pour les entropies et les enthalpies d'activation probablement à cause de la diminution assez forte de l'effet d'inhibition polaire de la solvation du centre de réaction.

En continuant les recherches sur l'hydrolyse alcaline des nitriles alpha, beta non saturés, on a étudié le comportement au cours de cette réaction des nitriles dérivés du benzylidène 1,2,3,4-tetrahydronaphtyl acétonitrile. La synthèse de ces nitriles s'est effectuée par la condensation crotonique en milieu alcalin du 1,2,3,4-tetrahydronaphtylacétonitrile avec des aldehydes substitués aromatiques [5].

L'hydrolyse alcaline de cette série de nitriles a été faite suivant les mêmes conditions, les résultats obtenues étant consignés dans le tableau 2.

De l'examen des données cinétiques on observe que le groupement nitro situé en position orto produit une augmentation substantielle de la constante de vitesse par rapport à la constante de vitesse du nitrile de référence (benzylidène 1,2,3,4-tetrahydronaphtylacétonitrile), l'énergie d'activation baissant. De même on constate une croissance légère de la constante de vitesse pour le m-chlore benzylidène 1,2,3,4-tetrahydronaphtylacétonitrile. Les autres substituants ne produisent pas des modifications substantielles sur les constantes de vitesse par comparaison au nitrile de référence, le benzylidène 1,2,3,4-tetrahydronaphtylacétonitrile.

Il paraît plus intéressant de discuter l'influence des substituants sur les valeurs des énergies d'activation. Ainsi, l'introduction des substituants nitro conduit à l'abaissement de l'énergie d'activation pour toutes les posi-

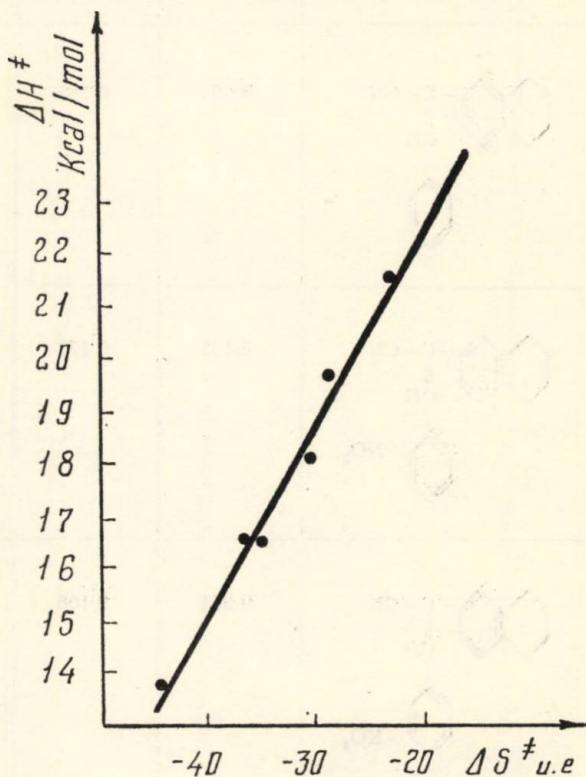


Fig. 1

TABLEAU 2

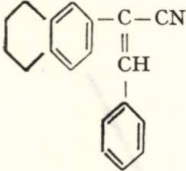
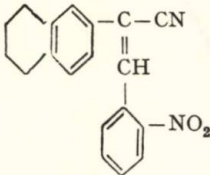
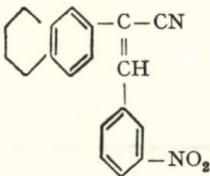
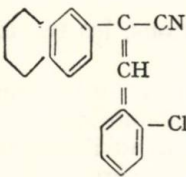
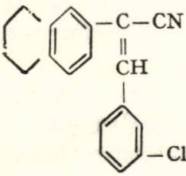
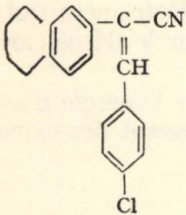
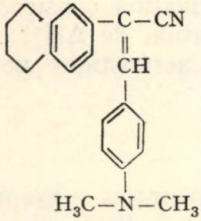
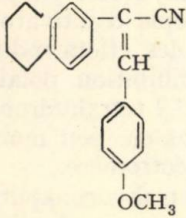
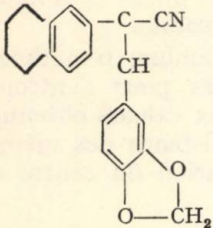
Nitrile	$k_{99,8^{\circ}\text{C}}$ 1 mol. h	$k_{117^{\circ}\text{C}}$ 1 mol. h	$E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta H^{\ddagger}_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta S^{\ddagger}_{\text{u. e}}$
	0,054	0,185	20,8	20	-27
	0,135	0,172	4,0	3,2	-70
	0,051	0,106	12,3	11,5	-34
	0,060	0,144	14,8	14,1	-38
	0,099	0,373	22,4	12,7	-32

TABLEAU 2 (suite)

Nitrile	$k_{99,8^{\circ}\text{C}}$ 1 mol. h	$k_{117^{\circ}\text{C}}$ 1 mol. h	$E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta H_{\text{kcal/mol}}^{\ddagger}$	$\Delta S_{\text{u. e}}^{\ddagger}$
	0,090	0,909	18,2	17,5	-50
	0,068	0,195	17,7	17	-22
	0,058	0,154	16,3	15,6	-31
	0,045	0,138	18,8	18,1	-33

tions (pour orto l'abaissement est plus grand que pour meta, probablement à cause de la diminution de l'effet inductif avec la distance.).

Un effet remarquable est exercé sur la valeur de l'énergie d'activation par le substituant chlore qui se trouve en position orto; cet effet est plus atténué dans la position para et par contre il se manifeste à l'inverse pour la position meta, l'énergie d'activation croissant. Ce comportement tout à fait différent pour le substituant chlore dans les diverses positions est dû probablement à la superposition des effets inductifs et électromère qui a lieu seulement pour les dérivés orto et para, tandis que pour le dérivé meta se manifeste nullement l'effet inductif.

En ce qui concerne l'action des autres substituants sur l'énergie d'activation, on constate qu'elle se manifeste par un faible abaissement des valeurs des énergies d'activation.

LES PARAMÈTRES D'ACTIVATION

A l'aide des valeurs d'enthalpies et d'entropies d'activation consignées dans le tableau 2, on représente graphiquement la variation de ΔH^{++} en fonction de ΔS^{++} (fig. 2) et on obtient une ligne droite caractéristique pour la relation isocinétique:

$$\Delta H^{++} = 24,1 + 193\Delta S^{++}$$

Si on examine la variation des valeurs obtenues pour les entropies d'activation et les enthalpies d'activation par comparaison à l'entropie et l'enthalpie d'activation du nitrile de référence (benzylidène 1,2,3,4-tetrahydronaphtylacétonitrile), on constate plusieurs choses intéressantes.

Ainsi, dans le cas du o-nitrobenzylidène 1,2,3,4-tetrahydronaphtylacétonitrile, les valeurs moindres de l'enthalpie et de l'entropie d'activation peuvent être expliquées probablement par la superposition des effets inductifs et électromères qui déterminent une diminution de l'inhibition polaire de la solvation. Dans le cas du m-nitrobenzylidène 1,2,3,4-tetrahydronaphtylacétonitrile l'enthalpie et l'entropie d'activation baissent en peu moins que dans le cas précédent, à cause de l'absence de l'effet électromère.

Pour les orto et meta chlorobenzylidène 1,2,3,4-tetrahydronaphtylacétonitriles on observe des valeurs très proches de l'entropie et de l'enthalpie d'activation causées par la diminution de l'inhibition polaire de la solvation, tandis que pour l'isomère para chlorobenzylidène 1,2,3,4-tetrahydronaphtylacétonitrile les valeurs des paramètres d'activation diffèrent à cause de l'inhibition polaire de la solvation du centre de réaction.

Dans le cas des nitriles substituées avec p-diméthylamino, p-méthoxy et 3,4-dioxyméthylène, on observe des valeurs moindres pour l'entropie d'activation et pour l'enthalpie d'activation par rapport aux valeurs obtenues dans le cas du nitrile de référence, ce qui démontre l'existence des mêmes influences exercées sur l'inhibition polaire de la solvation du centre de réaction.

Une autre série de recherches concernant la relation entre la structure et la réactivité des nitriles aromatiques a été effectuée sur les nitriles alpha, beta non saturés dérivés du benzylidène naphtylacétonitrile.

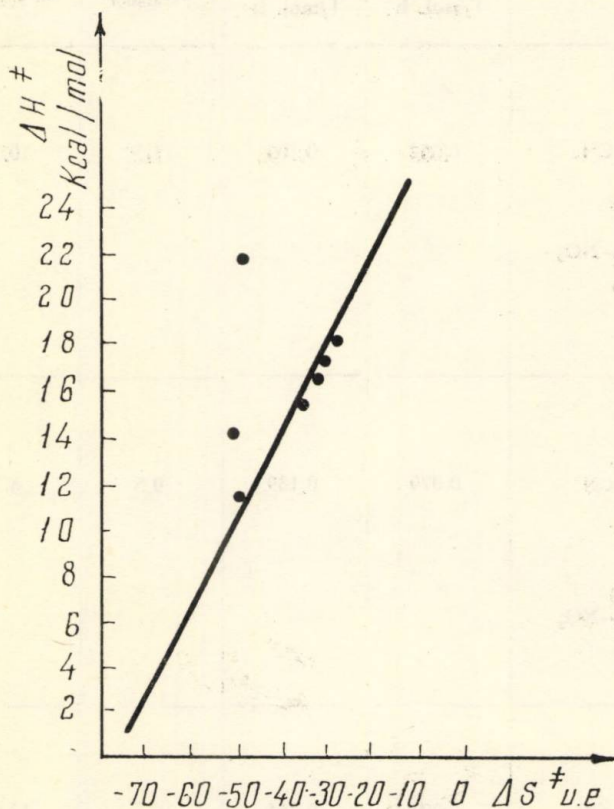


Fig. 2

La synthèse des ces nitriles s'est faite dans des conditions ressemblables aux autres nitriles non saturés [6].

Les résultats de l'hydrolyse alcaline de cette série de nitriles alpha, beta non saturés sont consignés dans le tableau 3.

De l'examen des données cinétiques on observe que le m-nitrobenzylidènenaphtylacétonitrile présente une constante de vitesse plus grande que celle de son isomère o-nitrobenzylidènenaphtylacétonitrile, l'énergie d'activation ayant une valeur moindre.

De même on constate que le m-chlorebenzylidènenaphtylacétonitrile hydrolyse plus vite que son isomère o-chlorebenzylidènenaphtylacétonitrile.

En ce qui concerne les nitriles alpha, beta non saturés avec des radicaux contenant de l'oxygène, leurs constantes de vitesse ont le même ordre de grandeur (p-methoxybenzylidènenaphtylacétonitrile et 3,4-dioxyméthylènebenzylidènenaphtylacétonitrile).

TABLEAU 3

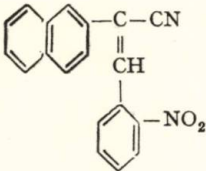
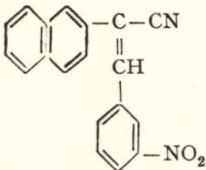
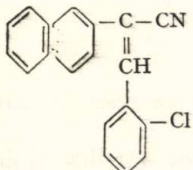
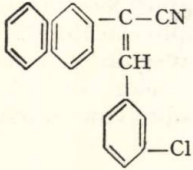
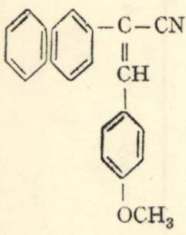
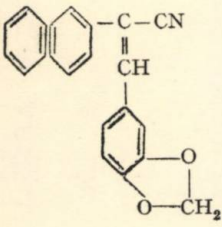
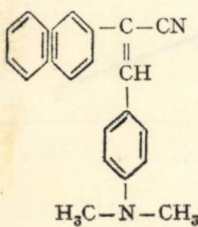
Nitrile	$k_{99,8^{\circ}\text{C}}$ 1/mol. h	$k_{117^{\circ}\text{C}}$ 1/mol. h	$E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta H^{\ddagger}_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta S^{\ddagger}_{\text{u. e}}$
	0,052	0,103	11,5	10,7	-52
	0,079	0,139	9,5	8,7	-56
	0,097	0,231	14,7	13,9	-44
	0,128	0,347	16,8	16	-36

TABLEAU 3 (suite)

Nitrile	$k_{99,8^{\circ}\text{C}}$ 1/mol. h	$k_{117^{\circ}\text{C}}$ 1/mol. h	$E_{\text{cal/mol}}$	$\Delta H_{\text{kcal/mol}}^{\ddagger}$	$\Delta S_{\text{u.e}}^{\ddagger}$
	0,099	0,212	12,9	12,1	-47
	0,098	0,285	18	17,2	-33
	0,047	0,239	17,5	16,7	-10

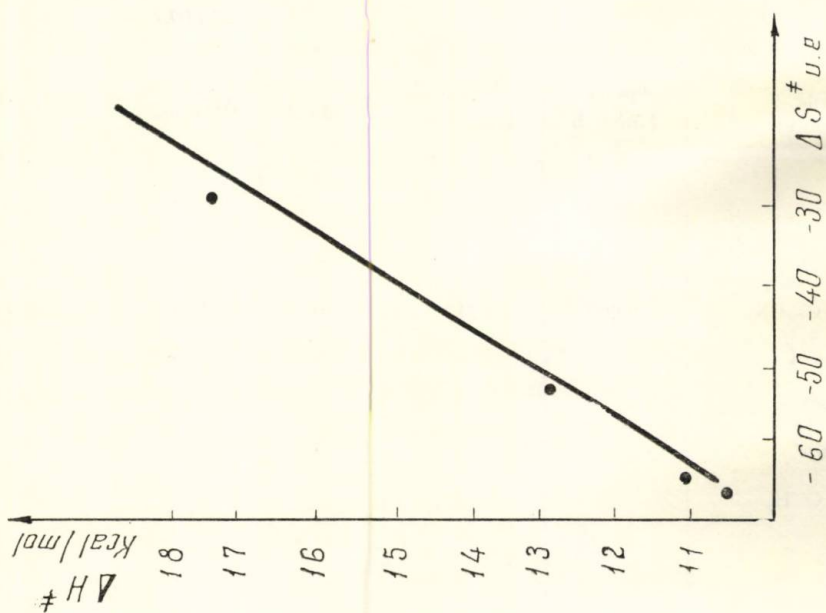


Fig. 4

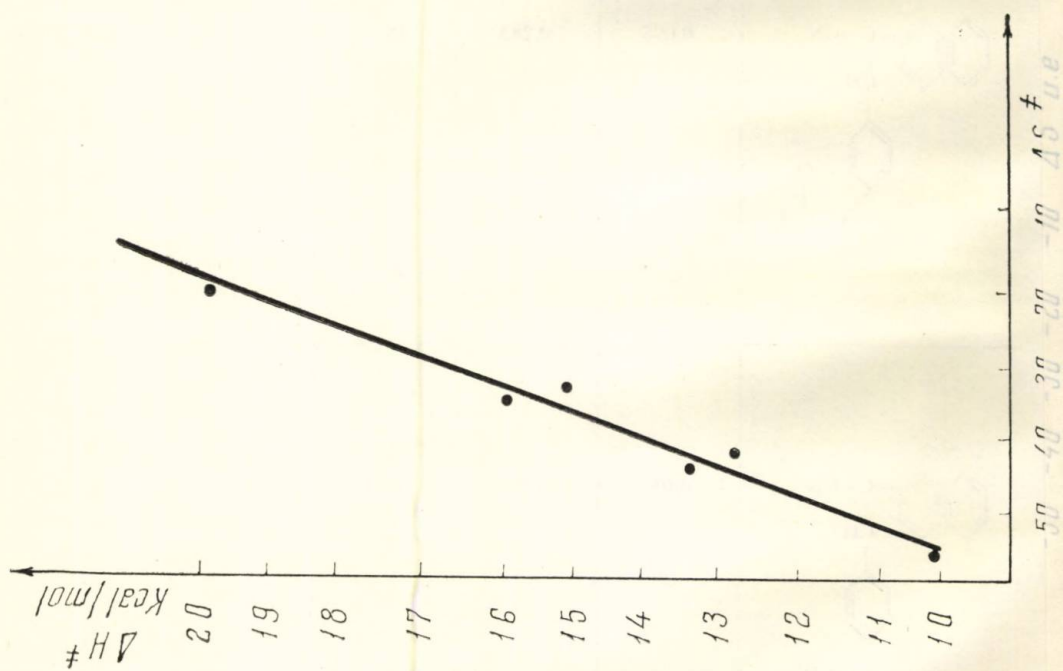


Fig. 3

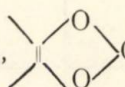
LES PARAMÈTRES D'ACTIVATION

Si on examine la variation des valeurs des enthalpies d'activation par rapport aux valeurs des entropies d'activation, on constate que pour des valeurs élevées des enthalpies d'activation correspondent des valeurs élevées des entropie a d'activation.

Les valeurs des paramètres d'activation sont influencés spécialement par les effets inductifs et électromères qui diminuent ou favorisent l'inhibition polaire du centre de réaction au cours de l'état de transition de la réaction d'hydrolyse alcaline.

Ainsi, dans le cas de nitriles avec des substituants nitro, l'effet inductif exercé par le groupement $-\text{NO}_2$ produit la diminution de l'inhibition polaire de la solvation du centre de réaction, ce qui détermine les valeurs baissées pour l'enthalpie et l'entropie d'activation.

Dans le cas des isomères ayant le substituant chlore, la concurrence qui existe entre les effets inductif et électromère se manifestent également sur l'inhibition polaire de la solvation, qui devient plus favorisée, les enthalpies et entropies d'activation présentant des valeurs en peu plus grandes que celles des nitriles ayant des substituants nitro.

Pour les nitriles avec les substituants $-\text{OCH}_3$,  CH_2 et $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$,

l'inhibition polaire de la solvation est très prononcée probablement à cause de l'effet inductive des ces substituants qui détermine l'obtention des valeurs croissantes pour l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation.

La dernière série de nitriles étudiés est celle des nitriles alpha, beta non saturés dérivés du o-tolylacétonitrile et du 2,5-diméthyl phénylacéto-nitrile.

Les résultats sont consignées dans le tableau 4.

De l'examen des données cinétiques on observe que le m-chlore et le p-chlorebenzylidène o-tolylacéto-nitrile ont des constantes de vitesse assez proches entre elles et moindres par rapport aux constantes de vitesse du o-chlorebenzylidène o-tolylacéto-nitrile.

L'énergie d'activation de l'isomère ayant le chlore en position orto est plus petite que les énergies d'activation des isomères avec le chlore en meta et para.

Dans le cas de isomères ayant le groupement nitro, on constate que le p-nitrobenzylidène o-tolylacéto-nitrile présente des constantes de vitesse plus grandes que celles correspondantes aux o- et m-nitrobenzylidène o-tolyl-acéto-nitriles.

Pour la série des nitriles alpha, beta non saturés dérivés du 2,5-diméthyl-phénylacéto-nitrile on fait la remarque de l'existence des différences entre les constantes de vitesse aussi pour les termes ayant le substituant chlore que pour les termes ayant le substituant nitro.

TABLEAU 4

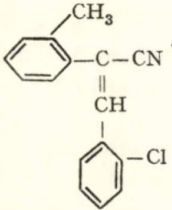
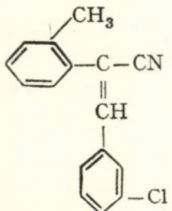
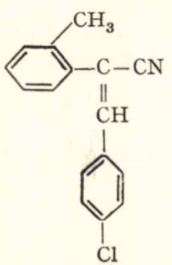
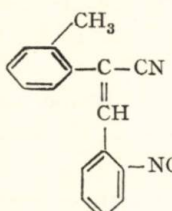
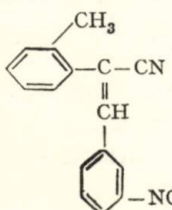
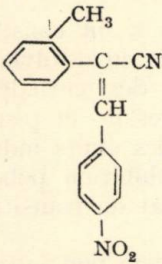
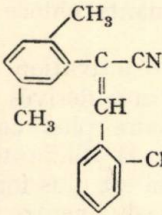
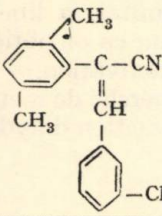
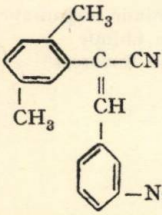
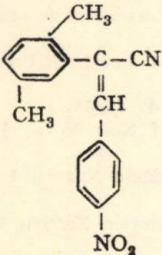
Nitrile	$k_{99,8^{\circ}\text{C}}$ 1 mol. h	$k_{117^{\circ}\text{C}}$ 1 mol. h	$E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta H^{\ddagger}_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta S^{\ddagger}_{\text{u. e}}$
	0,111	0,247	13,5	12,7	-44
	0,073	0,187	15,9	15,1	-39
	0,070	0,190	20,9	20,1	-27
	0,016	0,029	10,1	9,3	-57
	0,009	0,024	16,6	15,8	-42

TABLEAU 4 (suite)

Nitrile	$k_{99,8^\circ\text{C}}$ 1/mol. h	$k_{117^\circ\text{C}}$ 1/mol. h	$E_{\text{kcal/mol}}$	$\Delta H_{\text{kcal/mol}}^\ddagger$	$\Delta S_{\text{u.e}}^\ddagger$
	0,027	0,062	14,2	13,4	-47
	0,053	0,105	11,5	10,7	-56
	0,087	0,196	13,7	12,9	-45
	0,015	0,046	18,4	17,6	-36
	0,004	0,008	11,7	10,9	-55

LES PARAMÈTRES D'ACTIVATION

A l'aide des valeurs des enthalpies d'activation et des entropies d'activation consignées dans le tableau 4, on représente graphiquement la variation des deux paramètres un par rapport à l'autre et on obtient une ligne droite pour chaque série de termes étudié (fig. 3 et 4).

De l'examen des données consignées dans le tableau 4, on constate que dans la série des nitriles alpha, beta non saturés dérivés du o-tolylacétonitrile l'isomère o-chlore et l'isomère o-nitro présentent des enthalpies et des entropies d'activation moindres que celles des isomères m- et p-substitués. Cela s'explique probablement par la superposition des effets inductifs et électromères qui déterminent la diminution de l'inhibition polaire de la solvation du centre de réaction plus fort dans l'état de transition que dans l'état initial.

La même constatation est faite pour les nitriles alpha, beta non saturés dérivés du 2,5-diméthylphénylacétonitrile ayant les substituants chlore et nitro dans les positions o- et p-.

Examinant en general les valeurs des paramètres d'activation on constate que pour la série de nitriles alpha, beta non saturés dérivés du 2,5-diméthylphénylacétonitrile qui a une structure moléculaire plus compliquée que celle de la série dérivée du o-tolylacétonitrile, la diminution de l'inhibition polaire de la solvation du centre de réaction est plus forte. Cela permet l'orientation des molécules du solvant autour du centre de réaction plus fort dans l'état de transition que dans l'état initial, la liberté de mouvement des radicaux reliés au centre de réaction diminue en on obtient des valeurs moindres pour les enthalpies et les entropies d'activation.

En conclusion dans cette suite d'études cinétiques on a cherché de mettre en évidence les divers effets qui se manifestent au cours de la réaction d'hydrolyse alcaline des nitriles alpha, beta non saturés.

Laboratoire de chimie organique
Faculté de Chimie
Université de Bucarest

20—I—1971

BIBLIOGRAPHIE

1. E. ANGELESCU, G. VASILIU, D. ZAVOIANU et F. NAN: Studii și cercetări de chimie Acad. R.P.R., 3, 459 (1961)
2. E. ANGELESCU, G. VASILIU et D. ZAVOIANU: Revue de chimie Acad. R.P.R. 2 655 (1962)
3. DINU ZAVOIANU: Analele Univ. București Seria Stiințele Naturii 1 41 (1968)
4. E. A. REMICK: Electronic interpretation in Organic Chemistry ed. II New York, John Wiley 424 (1949)
5. D. ZAVOIANU et ANGELA MORI Analele Univ. București Seria Stiințele Nazurii 1 111 (1968)
6. D. ZAVOIANU et ANGELA MORI Analele Univ. București Seria Stiințele Naturii 1 84 (1969)

CINETICA REACȚIILOR CATALITICE APĂ OXIGENATĂ — COBALT — VIOLET DE PIROCATEHINĂ ȘI APĂ OXIGENATĂ — COBALT — QUERCETINĂ

D. COSTACHE

S-a studiat cinetica reacțiilor dintre apă oxigenată și violet de pirocatehină și dintre apă oxigenată și quercetină, catalizate de ionii de cobalt.

Se calculează constantele de viteză, urmărind variația lor în funcție de temperatură absolută. S-a calculat energiile de activare și factorii preexponențiali. Se dau diagramele energiilor potențiale pentru sistemele studiate.

Se dau valorile constantelor reale de viteză.

La baza determinării concentrației unei substanțe prin metoda cinetică de analiză stă măsurarea vitezei unei reacții determinate.

Experiența a arătat că viteza unei reacții chimice este direct proporțională cu produsul concentrațiilor substanțelor ce reacționează.

$$v = k \cdot C_A^a C_B^b \quad (1)$$

Viteza reacțiilor chimice poate fi influențată de și prezența unor substanțe catalizatori numite, care nu se consumă în reacție.

Ele se regăsesc cantitativ la sfârșitul reacției.

Rolul lor este de a modifica viteza de reacție.

Deși s-au elaborat multe teorii în ce privește cataliza mecanismul său intim încă nu a fost elucidat în toate cazurile.

Este însă unanim acceptată reprezentarea conform căreia cataliza constă în capacitatea de a fracționa în etape procese complexe, care nu se desfășoară spontan în absența catalizatorului.

Catalizatorul participă la procesul global în cel puțin două etape, în care succesiv intră în reacție și apoi se regenerează.

Prezența lui modifică mecanismul reacției; procesele elementare după care se desfășoară reacția catalitică necesită energii de activare inferioare celei reclamate de reacția necatalitică.

Reacțiile dintre apă oxigenată și violet de pirocatehină și dintre apă oxigenată și quercetină sunt catalizate de ionii de cobalt.

În urma reacției substanța organică colorată inițial se transformă în produși incolori.

Așa cum s-a menționat mai înainte, determinarea cantitativă a catalizatorilor, prin metoda cinetică de analiză se face ce folosirea vitezei de reac-

ție; între viteza de reacție v și concentrația catalizatorului există o dependență lineară.

Determinarea analitică a cobaltului în urma reacțiilor descrise mai sus, a fost făcută în lucrările [1,2]

În lucrarea de față se calculează energiile de activare pentru sistemele menționate, urmărind variația lui E și a factorului preexponențial A .

Relația lui Arrhenius ne-a permis să calculăm energia de activare

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

care după transformările necesare cerute de calcul devine

$$E = 2,303 R \log \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right). \quad (3)$$

Rezultă de aici că pentru a afla pe E este necesar să cunoaștem valorile constantelor de viteză k pentru diferite temperaturi.

Studierea reacțiilor a arătat că ele sînt descrise bine de relațiile cinetice de ordinul întâi.

Pentru aceste reacții constantele de viteză se calculează după relația

$$k = 2,303 \frac{\log D_1 - \log D_2}{t_2 - t_1} \quad (4)$$

în care datorită faptului că reacțiile sunt urmărite spectrofotometric D_1 și D_2 reprezintă densitățile optice, care pot înlocui concentrațiile de care se leagă printr-o relație de proporționalitate.

În tabelele următoare se dau variațiile constantelor de viteză k_1 în funcție de temperatura absolută, pentru diferite concentrații de catalizator. Am notat cu a concentrația inițială a reactivului organic colorat.

Factorul preexponențial A s-a calculat tot cu ajutorul relației lui Arrhenius.

În continuare se dau diagramele energiilor potențiale pentru sistemele studiate.

Ar fi fost de dorit să fi dispus de valorile energiilor potențiale ale reactivilor și produșilor de reacție, pentru ca efectul scăderii energiei de activare să fie concretizat. În această situație însă, singura mărime semnificativă care figurează în aceste diagrame este energia de activare.

Am apreciat că pentru vizualizarea efectului de scădere a energiei de activare odată cu creșterea concentrației de catalizator, prezentarea acestor diagrame este utilă.

Reacțiile studiate mai sus sunt considerate reacții pseudomonomoleculare pentru că prin condițiile în care ele se desfășoară (apa oxigenată este în așa de mare exces încît practic se consideră că nu variază, iar cobaltul acționînd ca un catalizator este practic regăsit total la sfîrșitul reacției), singurul component care își modifică vizibil concentrația în timpul reacției este reactivul organic colorat.

Realitatea este însă alta și anume că procesele descrise sunt bimoleculare, deci va trebui să redăm în tabelul următor (tabelul 3) constantele reale de viteză și factorii preexponențiali corespunzători.

Valoarea factorului preexponențial al reacției dintre apă oxigenată și violet de pirocatehină (reacția necatalitică) de 10^{12} corespunde cu cea calculată potrivit teoriei clasice a activării prin ciocniri pentru reacțiile de ordinul al doilea.

Diferența de circa două ordine mărime ce se constată la reacția dintre apă oxigenată și quercetină (reacția necatalitică) poate fi atribuită unor efecte de împiedecare sterică.

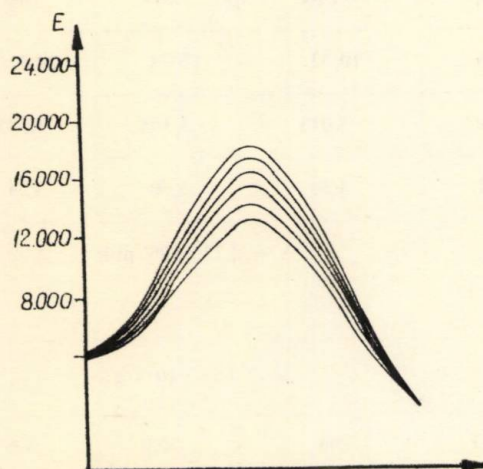


Fig. 1. COORDONATA REACȚIEI

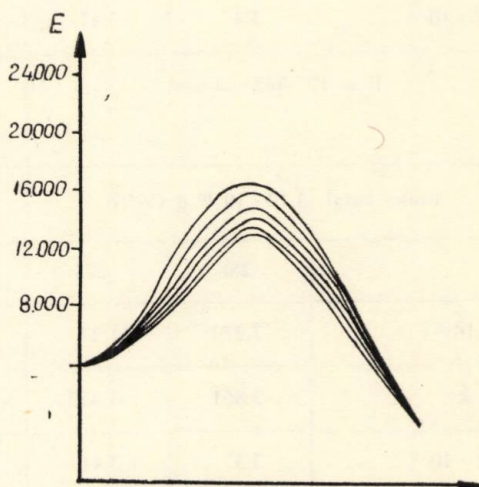


Fig. 2. COORDONATA REACȚIEI

TABELUL 1

Valorile lui k pentru diferite temperaturi.

(Violet de pirocatehină)

Reacția necatalitică			$a = 1,88 \cdot 10^{-5} \text{ g/cc}$		
T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	3,03	5,28	10,32	15,78	24,31
$\log k$	2,481	2,797	3,013	3,198	3,385
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 18 \cdot 290 \text{ cal/mol}$			$A = 2,77 \cdot 10^{12} \text{ min}^{-1}$		

Conc. catal. $1,55 \cdot 10^{-10} \text{ g CO/cc}$			$a = 1,88 \cdot 10^{-5} \text{ g/cc}$		
T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	5,06	9,03	13,21	23,02	36,46
$\log k$	2,704	2,955	3,120	3,361	3,561
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 17 \cdot 345 \text{ cal/mol}$			$A = 7,87 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$		

Conc. catal. $3,10 \cdot 10^{-10} \text{ g Co/cc}$			$a = 1,88 \cdot 10^{-5} \text{ g/cc}$		
T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	7,27	11,27	17,04	28,45	47,39
$\log k$	2,861	3,055	3,231	3,454	3,675
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,37	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 16 \cdot 462 \text{ cal/mol}$			$A = 2,17 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$		

TABELUL 1 (continuare)

Conc. catal. $4,65 \cdot 10^{-10}$ g/cc			$a = 1,88 \cdot 10^{-5}$ g/cc		
T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	9,09	12,87	21,12	30,88	52,35
log k	2,958	3,109	3,324	3,489	3,718
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 15 \cdot 375$ cal/mol			$A = 3,79 \cdot 10^{10}$ min ⁻¹		

Conc. catal. $6,20 \cdot 10^{-10}$ gCo/cc			$a = 1,88 \cdot 10^{-5}$ g/cc		
T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	12,07	15,47	25,00	34,03	60,35
log k	3,081	3,189	3,398	3,531	3,780
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 14 \cdot 140$ cal/mol			$A = 5,44 \cdot 10^9$ min ⁻¹		

Conc. catal. $7,75 \cdot 10^{-10}$ gCo/cc			$a = 1,88 \cdot 10^{-5}$ g/cc		
T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	14,71	18,08	29,02	37,06	66,21
log k	3,167	3,357	3,466	3,568	3,820
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 13 \cdot 214$ cal/mol			$A = 1,31 \cdot 10^9$ min ⁻¹		

TABELUL 2

Valorile lui k pentru diferite temperaturi
(Quercetină)

Reacția necatalitică			$a = 1,60 \cdot 10^{-5} \text{ g/cc}$		
T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	4,79	9,80	13,25	19,31	30,80
$\log k$	2,680	2,991	3,153	3,285	3,489
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 16 \cdot 551 \text{ cal/mol}$			$A = 9,68 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$		

Conc. catal. $3,88 \cdot 10^{-11} \text{ g/cc}$			$a = 1,60 \cdot 10^{-5} \text{ g/cc}$		
T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	5,60	10,55	14,53	24,26	33,91
$\log k$	2,748	3,023	3,162	3,384	3,530
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 15 \cdot 820 \text{ cal/mol}$			$A = 6,73 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$		

Conc. catal. $7,76 \cdot 10^{-11} \text{ gCo/cc}$			$a = 1,60 \cdot 10^{-5} \text{ g/cc}$		
T°	2,88	2,93	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	6,72	12,19	15,25	26,62	36,94
$\log k$	2,827	3,086	3,183	3,418	3,567
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 14.970 \text{ cal/mol}$			$A = 1,16 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$		

TABELUL 2 (continuare)

Conc. catal. $11,64 \cdot 10^{11}$ gCo/cc			$a = 1,60 \cdot 10^{-5}$ g/cc		
T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	7,59	12,71	16,20	27,96	37,97
log k	2,880	3,104	3,211	3,446	3,579
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 14 \cdot 140$ cal/mol			$A = 4,48 \cdot 10^9$ min ⁻¹		

Conc. catal. $15,52 \cdot 10^{11}$ g Co/cc			$a = 1,60 \cdot 10^{-5}$ g/cc		
T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	8,32	13,96	16,80	30,01	39,11
log k	2,920	3,145	3,225	3,477	3,592
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 13 \cdot 590$ cal/mol			$A = 1,29 \cdot 10^9$ min ⁻¹		

Conc. catal. $19,40 \cdot 10^{11}$ g Co/cc			$a = 1,60 \cdot 10^{-5}$ g/cc		
T°	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	9,06	14,93	18,12	31,35	40,67
log k	2,957	3,174	3,258	3,396	3,609
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 13 \cdot 190$ cal/mol			$A = 1,03 \cdot 10^9$ min ⁻¹		

TABELUL 3

Valorile constantelor reale de viteză și a factorilor preexponențiali

Violet de pirocatehină

Conc. Co g/cc	k (mol ⁻¹ · l · sec ⁻¹)	A (mol ⁻¹ · l · sec ⁻¹)
—	3,36 · 10 ⁻²	1,49 · 10 ⁻¹²
1,55 · 10 ⁻¹⁰	4,82 · 10 ⁻²	4,23 · 10 ⁻¹¹
3,10 · 10 ⁻¹⁰	6,09 · 10 ⁻²	1,16 · 10 ⁻¹¹
4,65 · 10 ⁻¹⁰	6,88 · 10 ⁻²	2,03 · 10 ⁻¹⁰
6,20 · 10 ⁻¹⁰	8,29 · 10 ⁻²	2,93 · 10 ⁻⁹
7,75 · 10 ⁻¹⁰	9,68 · 10 ⁻²	7,04 · 10 ⁻⁸

Quercetină

Conc. Co g/cc	K (mol ⁻¹ · l · sec ⁻¹)	A (mol ⁻¹ · l · sec ⁻¹)
—	9,00 · 10 ⁻³	8,86 · 10 ⁻⁹
3,88 · 10 ⁻¹¹	9,58 · 10 ⁻³	6,17 · 10 ⁻⁹
7,76 · 10 ⁻¹¹	11,18 · 10 ⁻³	1,06 · 10 ⁻⁹
11,64 · 10 ⁻¹¹	11,66 · 10 ⁻³	4,11 · 10 ⁻⁸
15,52 · 10 ⁻¹¹	12,80 · 10 ⁻³	1,18 · 10 ⁻⁸
19,40 · 10 ⁻¹¹	13,69 · 10 ⁻³	9,45 · 10 ⁻⁷

În concluzie se poate spune că reacțiile studiate sunt reacțiile catalitice, iar acțiunea catalizatorului se manifestă printr-o creștere a vitezei de reacție și printr-o scădere a energiei de activare.

Facultatea de Chimie
Catedra de Chimie Analitică

26—II—1971

BIBLIOGRAFIE

1. Gr. Popa și D. Costache Analele Universității București XVII, (1), 21, (1968)
2. D. Costache și Gr. Popa Analele Universității București XVII, (2), 55, (1968)

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА
— КОБАЛЬТ — ПИРОКАТЕХИН ФИОЛЕТОВ И ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА — КОБАЛЬТ
С КУЕРТЕЦИНАМИ

Краткое содержание

В настоящей работе представлено вычисление энергии активации реакции перекиси водорода с пирокатехинами фиолетов и перекиси водорода с куертецинами, катализированных при помощи ионов кобальта.

Измеряются постоянные скорости реакций и их изменение в зависимости от колебаний температуры.

Вычисляются преэкспоненциальные факторы и реальные постоянные скоростей.

LA CINETIQUE DES RÉACTIONS CATALITIQUE L'EAU OXIGÉNÉE — COBALT —
VIOLET DE PIROCATEHINE ET L'EAU OXIGÉNÉE — COBALT — QUERCETINE.

Résumé

Dans le présente memoire on calcule l'énergie d'activation des réactions l'eau oxigénée — violet de pirocatehine et l'eau oxigénée — quercetine cataliséer par le cobalt.

On mesure les constantes de vitèsse et leur variation par raport à la temperature. On calcule les facteurs preexponentiales et les constantes de vitèsse reale.

Abonamentele în țară se pot contracta la oficiile P.T.T.R., agenții poștale, factori și difuzorii obștești. Cititorii din străinătate pot obține abonamente prin „Rompresfilatelă” — serviciul export-import presă București, Calea Griviței nr. 64—66, P.O.B. 2001.

Redactor principal: ȘTEFANIA BARBU
Tehnoredactor: ANGELINA DAVIDESCU

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
CHIMIE

Anul XX — nr. 2 — 1971